



# Les iminophosphoranes : synthèse, propriétés en coordination et applications en catalyse.

Leila Boubekur

## ► To cite this version:

Leila Boubekur. Les iminophosphoranes : synthèse, propriétés en coordination et applications en catalyse.. Chimie de coordination. Ecole Polytechnique X, 2006. Français. NNT : . pastel-00001980

**HAL Id: pastel-00001980**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001980>**

Submitted on 28 Jul 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Palaiseau

## THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité CHIMIE

Par

**Leïla Boubekour**

**Les iminophosphoranes :  
Synthèse, propriétés en coordination et applications en  
catalyse.**

Thèse soutenue le 18 septembre 2006 devant la commission d'examen composée de :

Christian Amatore  
Stéphane Bellemin-Lapponnaz  
Frédéric Paul  
Sylviane Sabo-Etienne  
Pascal Le Floch

Professeur des Universités  
Chargé de Recherche  
Chargé de Recherche  
Directeur de Recherche  
Directeur de Recherche

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Directeur de thèse



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les chercheurs et enseignants qui ont accepté de participer à la commission d'examen. Je remercie M. Christian Amatore de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, sa confiance et ses encouragements aussi bien avant qu'après la soutenance, m'ont beaucoup touchés. Mes remerciements vont également à MM. Stéphane Bellemin-Laponnaz et Frédéric Paul, qui ont accepté de juger ce travail doctoral. Enfin, je remercie tout particulièrement Mme Sylviane Sabo-Etienne, pour avoir examiné mon travail et fait bénéficier de son expertise entre autres dans la chimie des hydrures et du ruthénium.

J'adresse mes plus sincères remerciements au Professeur Pascal Le Floch, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et dirigé ce travail doctoral. Et parce que la réussite d'un projet de recherche est avant tout basée sur la confiance, je lui suis reconnaissante de m'avoir accordée la sienne durant ces trois années pour mener ce sujet et d'avoir su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux. Je le remercie de son dynamisme communicatif et ses encouragements m'ont été d'un grand secours tout au long de ces années.

Je ne sais comment exprimer toute ma gratitude à Nicolas Mézailles, qui a toujours été présent dans les moments de joie et de doute qui rythment une thèse. Nous avons partagé les échecs et les succès et j'ai appris une notion rare et précieuse, le travail d'équipe. En plus de sa disponibilité et de son amitié, je le remercie de m'avoir initié à la chimie du phosphore et à la course à pieds. Bien au delà des liens professionnels, j'ai eu la chance de rencontrer et de faire un bout de chemin aux côtés de Claire Thoumazet (ma binôme de congrès et de baby-foot) et de Thibault Cantat (mon mentor NBO qui m'a initié à l'art subtile de ChemCraft).

Je remercie Eliane Deschamp et Nicole Maigrot qui m'ont fait bénéficier de leur savoir-faire en synthèse de composés phosphorés. Un remerciement particulier s'adresse à Louis Ricard et Xavier- Frédéric Le Goff, pour les études structurales et le secours informatique et leur disponibilité. Je tiens à remercier Matthieu Demange qui a apporté sa contribution dans l'étude des bis(iminophosphoranyl)méthanes et à l'équipe du Professeur Michel Geoffroy (Adil Matni) pour les études en RPE à l'Université de Genève.

J'ai pu bénéficier au sein du DCPH d'un environnement de travail exceptionnel mêlant expertise scientifique et humanisme. Je n'oublierai pas les membres du DCPH pour les fous rires, les repas, les barbecues et les confidences (Les docteurs : Marjolaine (qui m'a fait découvrir le chant lyrique), Audrey (compagne de covoiturage), Magali, Frédéric et Nicolas, les doctorants : Olivier, Jeanne- Laure, Guilhem, Christian, Vincent, Antoine, Yves et Eric, les permanents : Yves Jean, François Nief, Audrey Auffrant, Bernard Deschamp, Françoise Girard). Un grand merci à Duncan Carmichael pour son aide et ses conseils avisés sur le projet européen Marie-Curie et à Martine Rouyer pour son assistance dans toutes les étapes de la thèse.

Je réserve mes derniers remerciements pour ma famille : Maman, Papa, mes sœurs, mes neveux, toute ma belle-famille et mes amis dont l'amour m'a permis de m'épanouir et de maintenir le cap. Je remercie mon mari Romain, ma force tranquille, de croire en moi, d'écarter les doutes, de soigner les blessures et de partager les joies.

*« Acquérez d'abord patience et persévérance, puis décidez de ce que vous voulez d'autre et vous serez presque sûr de l'obtenir. »*

Anonyme

## Avant-propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le Laboratoire Hétéroéléments et Coordination de l'Ecole Polytechnique sous la direction du Prof. Pascal Le Floch. Les études par Résonance Paramagnétique Electronique ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Prof. Michel Geoffroy, Département de Chimie-Physique à l'Université de Genève.

Afin de clarifier l'organisation du présent manuscrit, il est important de noter que les références bibliographiques sont données par chapitre et rassemblées à la fin de chacun d'eux et les composés sont également numérotés de manière indépendante :

- ✦ Les molécules synthétisées dans ce travail doctoral sont numérotés par chapitre en chiffres arabes (par exemple **II-4** correspond à la molécule 4 du chapitre 2).
- ✦ Les molécules modélisées par calcul sont numérotées par chapitre en chiffres romains (par exemple : **III-VII** correspond à la molécule modèle VII du chapitre III)
- ✦ Les molécules issues de la littérature sont libellées A, B, C....

Les schémas, figures et tableaux sont également numérotés par chapitre (exemple tableau **IV-5** est le 5<sup>ème</sup> tableau du chapitre 4).

Enfin, on trouvera un index des molécules synthétisées et des abréviations employées, au début de la partie expérimentale.



# Table des matières

<b>Introduction à la chimie des iminophosphoranes .....</b>	<b>7</b>
<i>I- Synthèse des iminophosphoranes : .....</i>	<i>7</i>
I-1- Méthode de Staudinger .....	7
I-2- Méthode de Kirsanov .....	8
I-3- Autres synthèses.....	9
<i>II- Etude des propriétés des iminophosphoranes.....</i>	<i>10</i>
II-1- Propriétés physiques et chimiques :.....	10
II-2- Réactivité.....	12
II-3- Description électronique d'un iminophosphorane: .....	15
<i>III- Présentation des objectifs de ce travail de thèse : .....</i>	<i>21</i>
<i>Bibliographie : .....</i>	<i>22</i>
<b>Chapitre 1 : La monobromation sélective des diphosphines .....</b>	<b>27</b>
<i>I- Introduction : .....</i>	<i>27</i>
<i>II- Mise au point de la monobromation : le problème de la dismutation .....</i>	<i>28</i>
II-1- Dismutation : .....	29
II-2- Bilan : .....	30
II-3- Propriétés des sels phosphine~aminophosphoniums .....	31
II-4- Extension aux tridentes.....	33
<i>III- Coordination : groupes 8, 9 et 10 .....</i>	<i>36</i>
III-1- Groupe 10 : .....	36
III-2- Groupe 9 : .....	43
III-3- Groupe 8 : Ruthénium .....	45
<i>IV- Conclusion et perspectives .....</i>	<i>50</i>
<i>Bibliographie : .....</i>	<i>52</i>
<b>Chapitre 2 : Fonctionnalisation d'imino-phosphoranes <math>\text{Ph}_3\text{P}=\text{NR}</math> par activation CH. ....</b>	<b>55</b>
<i>I- Activation par lithiation assistée par un iminophosphorane .....</i>	<i>55</i>
I-1-Echec de la stratégie de monobromation sélective.....	55
I-2- Synthèse des mixtes P~N par métallation de l'imino-P,P,P-triphénylphosphorane (ou triphénylphosphinimine). .....	58
<i>II- Activation CH intramoléculaire par addition oxydante.....</i>	<i>66</i>
II-1- Fonctionnalisation d'un iminophosphorane dérivé de la 8-aminoquinoline.....	66
II-2- Coordination à l'iridium (+I).....	67
<i>III- Conclusion et perspectives : .....</i>	<i>70</i>
<i>Bibliographie : .....</i>	<i>72</i>



### **Chapitre 3 : Utilisation des ligands mixtes phosphine~iminophosphorane en catalyse..... 77**

I- Introduction :	77
II- Couplage croisé de Suzuki-Miyaura.....	77
II-1- Principe général :	77
II-2- Les ligands mixtes phosphine~iminophosphorane en couplage croisé :	82
III- Transfert d'hydruure sur les cétones : isolation d'un intermédiaire Hydruro-amido de ruthénium .....	83
IV- Conclusion et perspectives .....	90
Bibliographie :	91

### **Chapitre 4 : Etude de l'oxydation d'iminophosphoranes et de complexes à base d'iminophosphoranes..... 95**

I- Introduction .....	95
II- Brefs rappels sur la RPE :	96
II-1- Principe : <sup>1-3</sup> .....	96
II-2- Mécanismes du couplage hyperfin : .....	98
II-3- Le mot de la fin : .....	99
III- Oxydation des ligands.....	100
III-1- Iminophosphorane : mise en évidence de la dimérisation par RPE.....	100
III-2- Bis iminophosphoranes : .....	106
VI- Complexe de ruthénium incorporant un ligand mixte PN : Quantification des propriétés de donation des ligands iminophosphoranes sur les centres métalliques .....	116
VI-1- Synthèse et caractérisation du complexe de ruthénium : .....	116
VI-2- Etude en RPE du produit d'oxydation : .....	117
V- Conclusion et perspectives.....	119
Bibliographie:.....	121

### **Chapitre 5 : Dérivés de bis(iminophosphoranyl)méthanes. .... 125**

I- Introduction :	125
II- Synthèse par bromation de la DPPM.....	128
III- Déprotonation séquentielle jusqu'aux dianions géminaux .....	130
III-1- Monocation : shift (1, 3) du proton.....	131
III-2- Bisiminophosphorane : deux formes tautomères .....	134
III-3- Monoanion et dianion : .....	137
IV- Etude par DFT des différentes structures : .....	142
IV-1- Monocation : .....	144
IV-2- Bis iminophosphorane : deux formes tautomères .....	146
IV-3- Monoanion .....	147
IV-4- Dianion.....	149
V- Conclusion et perspectives : .....	153

<i>Bibliographie :</i> .....	154
<b>Conclusions et perspectives</b> .....	<b>159</b>
<b>Partie expérimentale</b> .....	<b>165</b>
<i>I- Considérations générales :</i> .....	165
I-1- Procédures de synthèse : .....	165
I-2- Techniques de caractérisation expérimentale et théorique : .....	165
I-3- Produits et précurseurs utilisés : .....	165
I-4- Abréviations : .....	166
I-5- Index des composés synthétisés : .....	166
<i>II- Modes opératoires</i> .....	169
II-1- Chapitre 1 .....	169
II-2- Chapitre 2 .....	178
II-3- Chapitre 3 .....	183
II-4- Chapitre 4 .....	184
II-5- Chapitre 5 .....	186
<i>Bibliographie :</i> .....	192
<b>Annexes : tables cristallographiques</b> .....	<b>194</b>
I- Structures du chapitre 1 : .....	194
II- Structures du chapitre 2 : .....	242
III- Structures du chapitre 3 : .....	253
IV- Structures du chapitre 4 : .....	258
V- Structures du chapitre 5 : .....	261



# Introduction



# Introduction à la chimie des iminophosphoranes

Les iminophosphoranes de structure générale  $R_3P=NR'$  ont été décrits pour la première fois par Staudinger et Meyer en 1919 mais leur utilisation n'a explosé qu'à partir des années cinquante.<sup>1</sup> Il convient de préciser qu'il existe différentes appellations pour désigner cette fonction chimique : iminophosphorane, phosphinimine,  $\lambda^5$ -phosphazene, phosphinimide... Cette variété ne facilite d'ailleurs pas la veille technologique des groupes de recherche intéressés par cette fonction. Sous ces différents noms sont regroupées différentes familles de molécules incorporant le motif  $P=N$ , ouvrant un champ assez vaste dans la chimie des composés phosphorés. Le travail doctoral, résumé dans ce manuscrit, s'est focalisé sur la famille **1** (Figure 1).

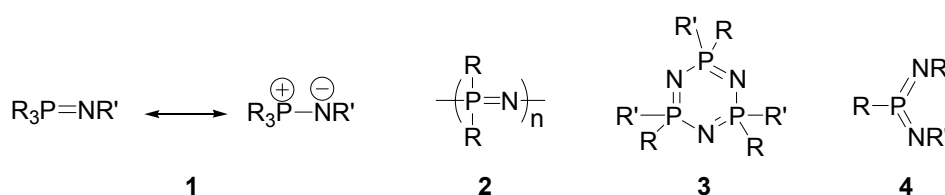


Figure 1

Cette introduction qui vise à se familiariser avec la chimie des iminophosphoranes s'articule autour de trois parties : les différentes méthodes de synthèse des iminophosphoranes, quelques aspects de leur réactivité et enfin nous terminerons par une description électronique de cette fonction phosphorée.

## I- Synthèse des iminophosphoranes :

Il existe de nombreuses approches synthétiques envisageables pour accéder aux iminophosphoranes. Les deux principales méthodes, au sens où elles se sont les plus employées par les chimistes de synthèse, sont : la réaction de Staudinger et la réaction de Kirsanov. Dans la très grande majorité des cas, les phosphines servent de briques élémentaires à la construction des iminophosphoranes, seule la « source » d'azote varie. Ce sont des azides qui sont utilisés dans l'approche développée par Staudinger et des amines dans celle de Kirsanov.

### I-1- Méthode de Staudinger

La méthode de Staudinger est l'approche la plus directe pour préparer les iminophosphoranes et de loin la plus utilisée.<sup>2,3</sup> Cette méthode dont les premiers éléments connus dans la littérature remontent à 1919, repose sur la condensation d'un azide et d'une phosphine.<sup>1</sup>

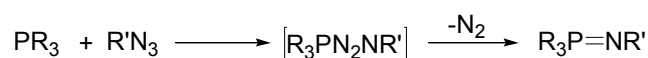
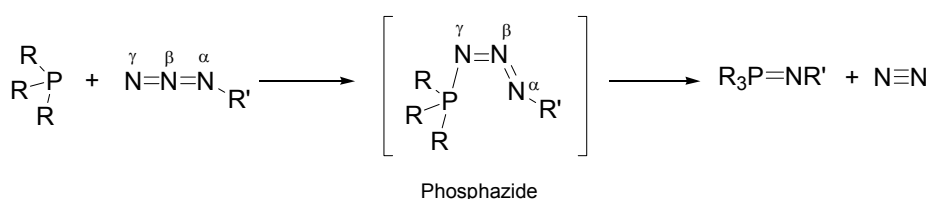


Schéma 1

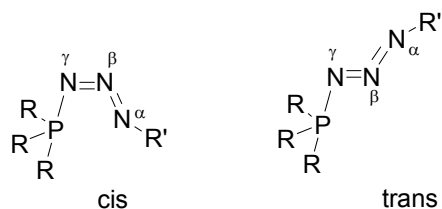
Cette méthodologie extrêmement efficace n'est limitée que par la nature de l'azide, et présente l'avantage d'être « propre » puisque le seul sous produit de la réaction est le diazote. Cependant, cette approche souffre d'un inconvénient majeur lié à l'utilisation des azides qui sont souvent explosifs.

Le mécanisme de la réaction de Staudinger a entièrement été explicité par une étude théorique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. <sup>4</sup> La première étape repose sur une attaque nucléophile de l'azote terminal  $N_\gamma$  conduisant à un phosphazide linéaire, non détectable en général (**Schéma 2**). Ce dernier se dissocie en diazote et iminophosphorane via un état de transition à quatre centres. Bock et Shnoller ont démontré avec des azides marqués  $^{15}\text{N}$  que l'azote de la fonction iminophosphorane provenait de l'atome d'azote  $\alpha$  de l'azide de départ. <sup>5</sup>



**Schéma 2 :** mécanisme de la réaction de Staudinger

Même si l'intermédiaire phosphazide est une espèce hautement réactive, il a été possible de l'isoler et de la caractériser par diffraction des RX et par RMN, et ce en jouant sur l'encombrement stérique ou sur les effets électroniques (enrichir le phosphore et/ou appauvrir l'azote) dans le but de défavoriser voire d'inhiber la cyclisation.



**Figure 2 :** deux configurations cis et trans des phosphazides intermédiaires

Les deux configurations cis <sup>6-10</sup> et trans, <sup>11,12</sup> des phosphazides ont été observées expérimentalement (**Figure 2**). Les calculs par DFT ont permis de comprendre la configuration de l'espèce intermédiaire dans la réaction de Staudinger. On retiendra que l'intermédiaire cis est le plus réactif par suite du recouvrement  $\pi$  entre le phosphore et l'azote  $N_\alpha$  dans la configuration cis. De plus, les phosphazides de configuration trans sont les plus stables, probablement parce qu'il rendent la cyclisation beaucoup plus coûteuse en énergie pour atteindre l'état de transition cyclique. Par conséquent, le chemin réactionnel le plus probable passe par un phosphazide intermédiaire de configuration cis.

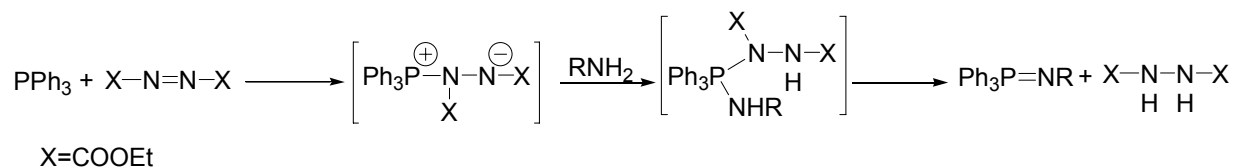
## I-2- Méthode de Kirsanov

Le principe de base de cette réaction a été découvert par Kirsanov en 1950 à la suite du mélange de pentachlorure de phosphore et de phenylsulfonamide. <sup>13-16</sup> Le N-phénylsulfonylimino-P,P,P-





Une autre méthode bien plus récente (1978), est une adaptation de la réaction de Mitsunobu appliquée aux amines.<sup>23</sup> La triphénylphosphine réagit sur le diéthylazodicarboxylate (DEAD) pour donner intermédiairement la bétaine correspondante. Une prototropie (1,3) suivie d'un réarrangement de la bétaine donne l'iminophosphorane attendu (**Schéma 5**).

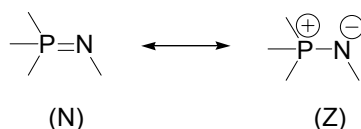


**Schéma 5 :** Synthèse des iminophosphoranes par la réaction d'aza-Mitsunobu

Les iminophosphoranes sont en général obtenus en un pot avec d'excellents rendements. Cependant, cette méthodologie est limitée aux amines activées pauvres en électrons (sulfonylamide, amine aromatique appauvrie, urée, cyanamide) dont le proton est suffisamment acide pour être capté par le DEAD.<sup>24-26</sup>

## II- Etude des propriétés des iminophosphoranes

Avant d'étudier la coordination des ligands impliquant cette fonctionnalité, il est nécessaire de s'attarder un instant sur les propriétés de la liaison PN dans les iminophosphoranes. Une question qui se pose est de savoir si la liaison PN est double ou simple ? Autrement dit, peut-on dire que les iminophosphoranes sont les analogues phosphorés des imines (N)<sup>27</sup> ou bien les analogues azotés des ylures de phosphore (Z) ?



**Schéma 6 :** 2 formes résonantes limites pour les iminophosphoranes.

Pour tenter de répondre à cette problématique, il convient de décrire et d'examiner de près les propriétés de cette fonctionnalité.

### II-1- Propriétés physiques et chimiques :

#### II-1-1- Quelques aspects structuraux :

Un grand nombre de données structurales concernant les iminophosphoranes à l'état solide a été reporté. Les aspects qui nous ont parus pertinents sont la longueur de liaison PN et les angles autour du phosphore et de l'azote.

La longueur de la liaison PN dans les structures à l'état solide se situent entre 1.54 et 1.64 Å. Or la somme des rayons covalents de l'azote et du phosphore est de 1.84 Å pour une liaison P-N simple et de 1.62 Å pour une liaison P=N double.<sup>28</sup> Les longueurs mesurées expérimentalement sur les iminophosphoranes corrélaient donc plutôt avec une liaison double. L'angle P-N-R prend des valeurs entre 119 et 143°. Or on peut s'attendre intuitivement par la théorie VSEPR à un angle



- Grande stabilité thermique et chimique face à l'oxydation.
- La fonctionnalisation des iminophosphoranes permet de moduler la basicité de ces super-bases sur 24 ordres de grandeur de l'échelle des pKa (dans THF).<sup>36,37</sup>

Les remarquables propriétés précédemment énumérées, font des iminophosphoranes des bases non ioniques de choix et des outils incontournables en synthèse organique.

## II-2- Réactivité

Jusqu'à ce stade de la présentation, l'intérêt des iminophosphoranes en particulier en tant que bases, résidait dans leur stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse et de l'oxydation. Les iminophosphoranes trouvent aussi d'autres applications en synthèse organique (les plus connues d'ailleurs) qui reposent justement sur la réactivité de cette fonction phosphorée avec les composés carbonylés par exemple.

Depuis leur découverte en 1919, les possibilités de réactions des iminophosphoranes ont été très largement explorées et abondamment décrites dans les revues.<sup>2,3,38</sup>

L'exposé qui suivra n'a pas vocation à être exhaustif. Cet aperçu permettra au lecteur (ou futur utilisateur des iminophosphoranes), de mieux cerner les conditions et précautions à prendre avec les iminophosphoranes pour garder cette fonction « indemne ».

*L'hydrolyse* : Les iminophosphoranes peuvent être clivés en milieu acide ou basique pour donner l'amine et l'oxyde de phosphine correspondants. L'hydrolyse en condition acide procède par protonation de l'azote de l'imino-phosphorane suivie de l'attaque nucléophile de l'eau sur le phosphore. L'hydrolyse en condition basique passe par l'attaque nucléophile d'un hydroxyde directement sur le phosphore.

Contrairement aux aryliminophosphoranes, les alkyliminophosphoranes de basicité plus marquée, s'hydrolysent très fréquemment à l'air pour donner entre autres l'oxyde de phosphine correspondant.

*L'alkylation* : Les iminophosphoranes peu encombrés présentent un atome d'azote nucléophile capable de réagir sur les halogéno-alcanes. Le produit d'alkylation est un sel de phosphonium qui peut être converti en amine secondaire par hydrolyse basique (Schéma 8) ou par réduction avec LiAlH<sub>4</sub> (Schéma 8).

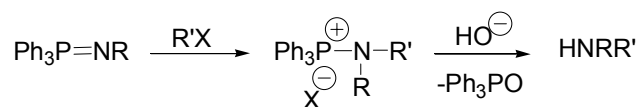


Schéma 8

Un très bel exemple d'utilisation de cette réactivité a été proposée par Hassner et Galle pour construire des aziridines (Schéma 9).<sup>39</sup> Cette alkylation intramoléculaire est stéréospécifique et convertit les Z- et E-but-2-ène en cis et trans-aziridine respectivement.

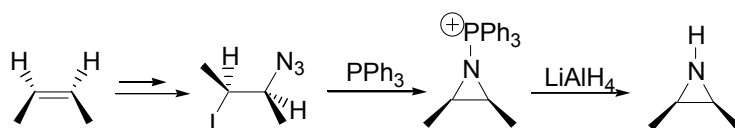


Schéma 9

*L'insertion* : La réaction des iminophosphoranes avec des alcynes procède par insertion (1,2) dans la liaison PN (Schéma 10).<sup>40</sup>

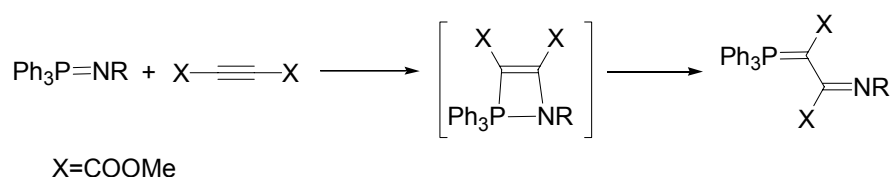


Schéma 10

Cette réactivité n'est pas sans rappeler celle des ylures de phosphore qui réagissent avec des alcynes pour donner l'ylure homologue. Les iminophosphoranes donnent quant à eux par insertion l'imine et l'ylure de phosphore en position  $\alpha$ .

*La réaction d'Aza-Wittig :*

C'est sans doute la réaction la plus importante dans le panel de réactivité des iminophosphoranes. Cette réaction consiste en une attaque nucléophile des iminophosphoranes sur les dérivés carbonylés (ou thio- carbonylés), suivie de l'élimination d'oxyde de phosphine (ou de sulfure de phosphine). Cette réactivité s'apparente très clairement à celle des ylures de phosphores (Schéma 11), d'où le nom qui lui a été donné.

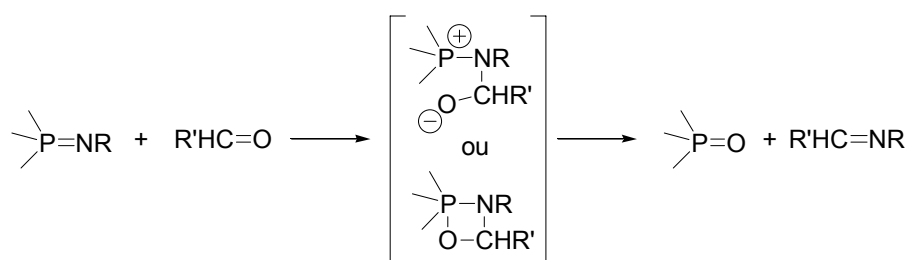
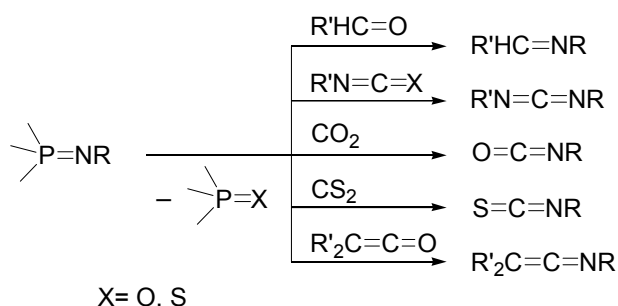


Schéma 11

Le mécanisme de la réaction d'Aza-Wittig est connu dans les grandes lignes ; on sait en particulier qu'il comporte deux étapes avec des vitesses assez voisines. En revanche, on dispose de peu de données expérimentales sur les intermédiaires (bétaine ou oxazaphosphétane) du chemin réactionnel même si quelques cas particuliers ont été étudiés et caractérisés.<sup>41,42</sup>

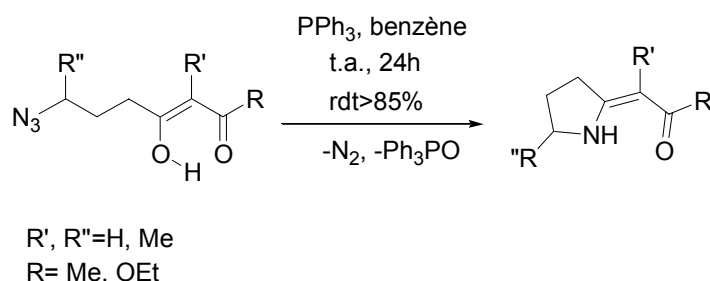
Les plus grandes avancées sur le mécanisme de la réaction d'aza-Wittig ont été apportées par des études théoriques du chemin réactionnel par les méthodes post Hartree-Fock telles que : Moller-Plesset à l'ordre 2 et 4 et la DFT.<sup>29,43-45</sup>



**Schéma 12 :** éventail de réactions d'aza-Wittig possibles pour les iminophosphoranes

La réaction d'aza-Wittig s'étend à bien d'autres dérivés carbonylés et thiocarbonylés comme les isocyanates, thiocyanates, etc (voir **Schéma 12**). Il est intéressant de noter qu'il est possible par cette réaction de construire des carbodiimides hétéro-disubstitués ( $R-N=C=N-R'$ ).

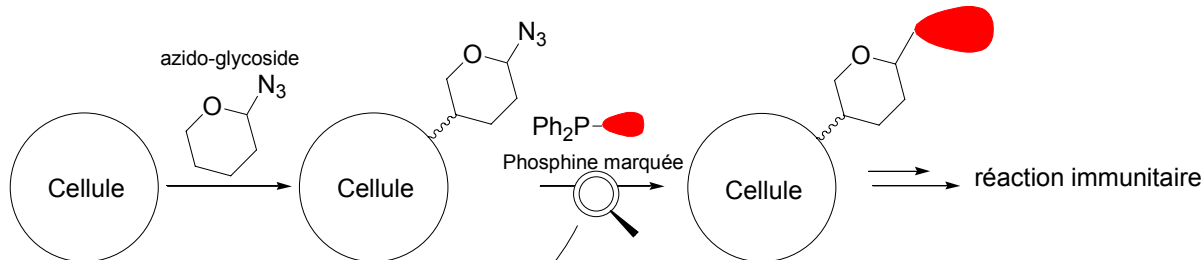
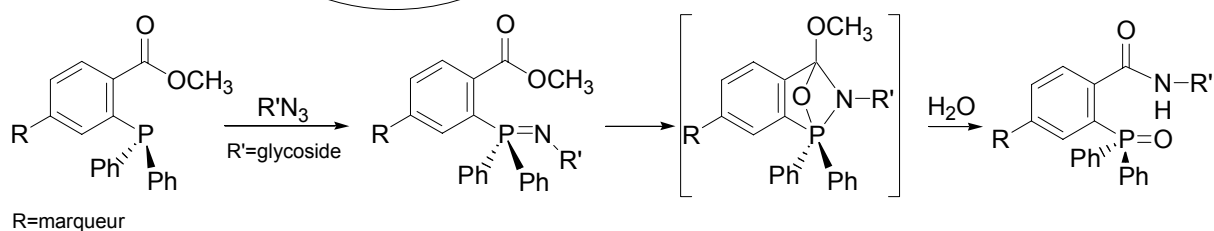
Pour terminer sur quelques applications, on n'oubliera pas que la première observation de la réaction d'aza-Wittig avec les carbonylés a été faite par Staudinger dès 1921 et cette réaction a ensuite été très largement exploitée en version inter et intramoléculaire pour construire de façon élégante des synthons d'intérêt pharmacologique tels des hétérocycles azotés.<sup>46</sup> Nous pouvons citer notamment les travaux de Vaulthier et coll. qui ont développé une cyclisation intramoléculaire très efficace passant par la réaction d'aza-Wittig (**Schéma 13**).<sup>47,48</sup>



**Schéma 13 :** application de la réaction d'aza-Wittig intramoléculaire à la synthèse d'un uréthane vinylogue.

La réaction d'aza-Wittig est un outil remarquable pour le chimiste organicien qui souhaite fonctionnaliser une molécule par une amine dans des conditions douces.

Depuis quelques années, les iminophosphoranes font également leur entrée dans les sciences du vivant. Saxon et al.<sup>49</sup> ont tiré parti du caractère inerte des azides dans les conditions biologiques pour fonctionnaliser des sucres. Les azido-glycosides obtenus se positionnent à la surface cellulaire et sont ensuite soumis à des phosphines marquées pour donner l'imino-phosphorane correspondant (par la réaction de Staudinger). Ce dernier est *in fine* converti en amide et oxyde de phosphine par une réaction d'aza-Wittig intramoléculaire. Le marqueur phosphoré attaché de façon covalente au glycoside de surface, est reconnu par des anti-corps qui déclenchent une réaction immunitaire (voir **Schéma 14**).

**Au niveau biologique****Au niveau chimique**

**Schéma 14 :** application des réactions de Staudinger et d'aza-Wittig à la reconnaissance cellulaire.

Cette approche très élégante qui exploite les iminophosphoranes (comme moyen d'accroche) et un aspect de leur réactivité (aza-Wittig), s'est montrée viable aussi in vivo et semble très prometteuse pour pister et doser les glycosides de surface qui jouent un rôle central dans les processus métastatiques du cancer.

### II-3- Description électronique d'un iminophosphorane:

Pour répondre définitivement à la question posée au début de chapitre concernant la nature de la liaison PN, nous avons entrepris une étude théorique des trois motifs qui nous intéressent, à savoir : un iminophosphorane, un ylure de phosphore et une imine. Les modélisations choisies pour les trois motifs sont les molécules parentes : H<sub>3</sub>PNH (**I**) pour l'imino-phosphorane, H<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> (**II**) pour l'ylure et H<sub>2</sub>CNH (**III**) pour l'imine. Les calculs ont été menés au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec rb3lyp comme fonctionnelle et 6-31+G\* comme bases.<sup>50</sup>

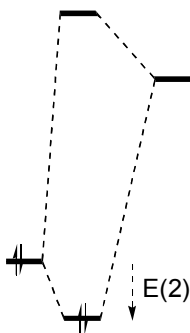
Les paramètres qui nous ont semblés pertinents sont :

- Les indices de liaison (indices de Wiberg ici)
- Les charges NBO sur les atomes constituant la molécule étudiée
- Les taux d'occupation des orbitales suivantes : l'orbitale liante (X-Y) de symétrie  $\pi$  (X=N, Y=P pour **I** ; X=C, Y=P pour **II** ; X=N, Y=C pour **III**) ; les orbitales d du phosphore pour **I** et **II** ; les orbitales anti-liantes  $\sigma^*$  (P-H) pour **I** et **II**.

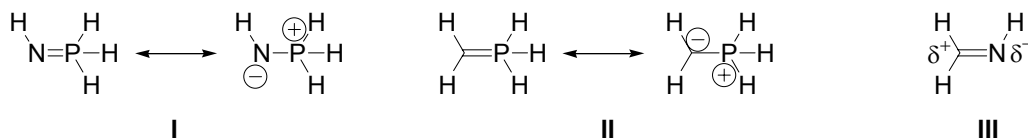
Pour clarifier mon propos, nous ferons une petite parenthèse sur l'analyse NBO et ce qu'elle apporte à notre étude.<sup>51,52</sup> L'analyse dans la base des orbitales naturelles ou analyse NBO permet d'obtenir un certain nombre d'informations comme les charges, les indices de Wiberg et les orbitales NBO que nous exploiterons. L'intérêt d'une telle analyse est de proposer une

description localisée des populations qui traduit le modèle de Lewis auquel le chimiste est tout naturellement habitué. Les indices de Wiberg nous permettront de quantifier l'ordre de liaison à savoir simple (indice de 1), double (indice de 2) ou tout simplement pas de liaison covalente (indice 0).

Il est évident que le système réel n'est pas localisé et c'est pourquoi nous passerons aux orbitales de Kohn-Sham (équivalents en DFT des orbitales moléculaires). Le passage des NBO (description idéalement localisée) aux orbitales de Kohn-Sham (totalement délocalisées) s'accompagne d'une stabilisation globale du système par délocalisation des électrons. Cette stabilisation est mesurable par la valeur  $E(2)$  obtenue par une théorie de perturbation du second ordre. On peut en effet schématiser le passage du modèle de Lewis au système réel par une interaction à 2 électrons (donc stabilisante) entre une orbitale pleine (liante ou non liante) et une orbitale vacante (anti-liante ou virtuelle).



Revenons aux cas qui nous préoccupent ici.



**Figure 3 :** molécules modélisées pour un iminophosphorane (I), un ylure de phosphore (II) et une imine (III).

Le **Tableau 1**, récapitule une partie des données NBO que nous exploiterons pour répondre à une partie de la problématique de ce chapitre.

	Charges NBO			Indice de Wiberg	Taux d'occupation
	q(N)	q(P)	q(C)	n(XY)	$p_\pi$
<b>I</b>	-1.32	1.07	--	1.34 (X=N; Y=P)	1.760
<b>II</b>	--	0.79	-1.22	1.37 (X=C; Y=P)	1.653
<b>III</b>	-0.63	--	-0.10	2.03 (X=N; Y=C)	1.999

**Tableau 1 :** Charges NBO, indices de Wiberg et taux d'occupation de l'orbitale liante (XY) de symétrie  $\pi$  (X=N, Y=P pour I ; X=C, Y=P pour II ; X=N, Y=C pour III).

L'imine **III** est le cas le plus trivial à traiter. La distribution de charges NBO sur l'azote et le carbone reflète une polarisation de la liaison C=N avec des charges partielles  $\delta^+$  sur le carbone et  $\delta^-$  sur l'azote. Cette description bien admise en chimie organique permet de comprendre la réactivité du carbone des imines en tant qu'électrophile et de l'azote en tant que nucléophile. Par ailleurs, l'indice de Wiberg de la liaison CN (2.03) et le taux d'occupation de l'orbitale  $\pi(\text{CN})$  (1.999) sont tout à fait en accord avec la nature double de cette liaison CN.

La situation est radicalement différente pour l'iminophosphorane et l'ylure. En effet, la distribution de charges sur le phosphore et l'atome X (X=N pour **I** ; X=C pour **II**) pointe vers des charges nettes sur ces atomes autrement dit vers une forme zwitterionique. L'indice de Wiberg de la liaison PX (1.34 pour **I** et 1.37 pour **II**) et le taux d'occupation de l'orbitale  $\pi(\text{PX})$  sont très clairement inférieurs à 2. Par conséquent, c'est la description zwitterionique (**Figure 3**) qui semble la plus appropriée pour décrire la distribution électronique. On pourrait se contenter de cette description qui sous-tend une liaison PX simple, mais il est à noter qu'elle ne rend pas compte de la longueur étonnamment courte de cette liaison (P-C 1.67 Å pour l'ylure et 1.57 Å pour l'iminophosphorane).

L'analyse NBO (Natural Bond Orbital) que nous ferons dans la suite de cette étude se focalisera sur **I** et **II** et aura pour but de comprendre l'origine de ce raccourcissement apparemment contradictoire avec la description zwitterionique.

Les deux structures iso-électroniques **I** et **II**, présentent de fortes similitudes au niveau des paramètres de charges et de population des orbitales. En revanche, la structure imine **III** n'a vraiment rien à voir avec les iminophosphoranes. Par conséquent, nous pouvons d'ores et déjà dire que les iminophosphoranes sont les analogues azotés des ylures de phosphore et que la transposition de la chimie des imines aux iminophosphoranes est abusive.

Les résultats de l'analyse des orbitales par l'approche NBO pour l'iminophosphorane et l'ylure sont résumés dans le **Tableau 2**.

	Orbitale pleine			Orbitale vacante	E(2) (en kcal/mol)	$\Delta E_{ij}$ (en u.a)	F <sub>ij</sub> (en u.a)
	orbitale	%s /%p	Taux d'occup.				
<b>I</b>	LP 1(C)	10/90	1.65	$\sigma^*$ (P-H <sup>2</sup> )	4.10	0.37	0.037
	LP 1(C)	10/90	1.65	$\sigma^*$ (P-H <sup>1</sup> )	30.99	0.35	0.096
	LP 1(C)	10/90	1.65	$\sigma^*$ (P-C)	3.92	0.44	0.041
<b>II</b>	LP 1(N)	0/100	1.76	$\sigma^*$ (P-H)	14.88	0.40	0.071
	LP 2(N)	5/95	1.75	$\sigma^*$ (N-H)	25.88	0.72	0.128
	LP 2(N)	5/95	1.75	$\sigma^*$ (P-N)	10.97	0.53	0.071
	LP 2(N)	5/95	1.75	$\sigma^*$ (P-H)	2.17	0.43	0.028
	LP 2(N)	5/95	1.75	$\sigma^*$ (P-H)	20.49	0.41	0.085

**Tableau 2 :** Analyse de la donation des paires libres dans les orbitales  $\sigma^*$  pour l'iminophosphorane **I** et pour l'ylure **II**.



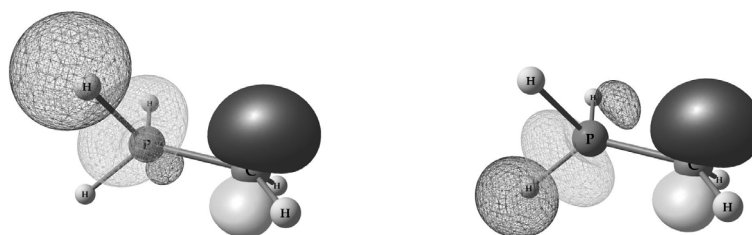
L'ylure présente dans la base des orbitales naturelles une paire libre LP(C) sur le carbone hybridée sp avec un très fort caractère p (90%).



**Figure 4 :** (a) Structure optimisée par DFT (rb3lyp/6-31+G\*) de l'ylure parent II ; (b) orbitale naturelle LP(C).

Le taux d'occupation de LP(C) est de 1.65 au lieu des 2 attendus si les 2 électrons étaient localisés sur le carbone. Une partie de la densité de LP(C) est donc délocalisée sur le reste de la molécule. L'analyse de la donation de l'orbitale LP (C) nous renseigne sur les sites de délocalisations et la stabilisation apportée (**Tableau 2**). Il existe une donation de la paire libre du carbone dans l'orbitales anti-liante  $\sigma^*$  (P-H<sup>1</sup>) et dans une moindre mesure dans la  $\sigma^*$  (P-H<sup>2</sup>). Ceci se traduit par une énergie de stabilisation E(2) de 31 kcal/mol par donation dans la  $\sigma^*$  (P-H<sup>1</sup>) et 4 kcal/mol par donation dans la  $\sigma^*$  (P-H<sup>2</sup>). Il s'en suit un allongement significatif de la liaison PH<sup>1</sup> (1.451 Å) par rapport à PH<sup>2</sup> et PH<sup>3</sup> (1.409 Å). La liaison PH<sup>1</sup> est parfaitement bien alignée pour maximiser le recouvrement de la paire libre LP(C) avec la  $\sigma^*$  (P-H<sup>1</sup>). Cependant, il faut garder à l'esprit que la barrière de rotation autour de la liaison PC n'excède pas 5 kcal/mol et que ce que nous analysons n'est qu'une structure figée à l'état gazeux. En solution, la libre rotation rend toutes les liaisons équivalentes et il n'y a donc aucune raison d'observer une dissymétrisation des liaisons PH d'un ylure.

On assiste donc à une interaction  $\pi$  par hyperconjugaison négative de la paire libre LP(C) dans les orbitales  $\sigma^*$  (P-H). Pour bien visualiser ce phénomène, nous avons superposé les orbitales LP(C) et  $\sigma^*$  sur la structure optimisée de l'ylure I (**Figure 5**).



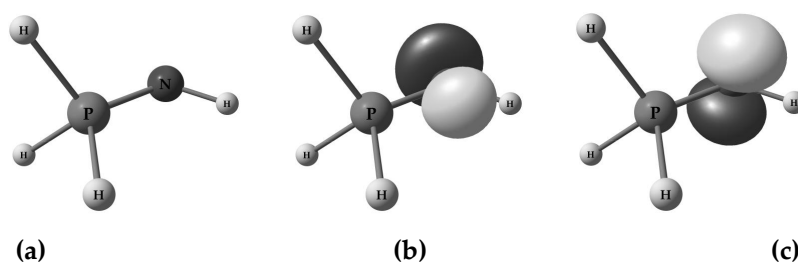
**Figure 5 :** visualisation de l'hyperconjugaison négative impliquant la paire libre LP(C) de l'ylure II. Les orbitales occupées sont dessinées en plein, les orbitales vacantes sont en quadrillage.

L'hyperconjugaison négative précédemment évoquée n'explique pas seulement l'allongement des liaisons P-H, mais apporte une justification du raccourcissement de la liaison P-C dans un ylure bien que cette liaison n'ait pas de caractère double (indice de Wiberg de 1.37).

Qu'en est-il des orbitales d du phosphore ? En effet, l'intervention des orbitales d du phosphore a souvent été invoquée pour tenter d'expliquer le fait que la liaison PC (ou PN) dans un ylure (ou dans un iminophosphorane) soit nettement plus courte (d'environ 0.2Å) qu'une liaison PC (ou PN) simple. Or si on calcule le taux d'occupation total des orbitales d du phosphore dans les

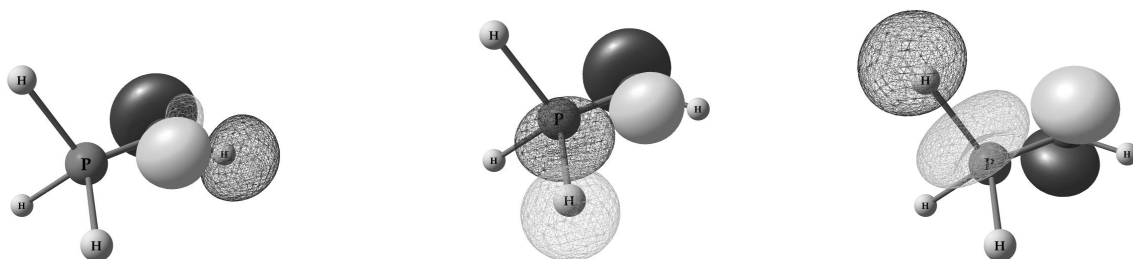
structures iminophosphorane **I** et ylure **II**, on obtient respectivement 0.077 et 0.060. On ne peut rien tirer de la valeur absolue de ces valeurs, mais en les comparant à la réduction du taux d'occupation de la paire libre du carbone par délocalisation (0.35), il est possible de comparer les effets de l'hyperconjugaison négative et de l'intervention des orbitales d. <sup>53</sup>On voit très clairement que le peuplement des orbitales d du phosphore est un effet minoritaire par rapport à l'hyperconjugaison négative dans l'interaction  $\pi$  entre le carbone et le phosphore. Les OA d du phosphore ont un rôle de polarisation des orbitales  $\sigma^*$  (P-H) qui améliore le recouvrement avec la paire libre du carbone. Pour plus de précisions à ce sujet, il nous semble judicieux de citer les travaux de Reed et al. sur les composés hypervalents du phosphore entre autres. <sup>53,54</sup>

Il est possible de suivre la même démarche pour cerner un peu mieux la structure électronique des iminophosphoranes. La décomposition dans la base des orbitales naturelles permet d'identifier 2 paires libres LP1 (N) et LP2 (N) sur l'atome d'azote de l'iminophosphorane (p pure et hybride  $sp^x$  respectivement) (**Figure 6**). Ces orbitales présentent chacune un taux d'occupation de 1.75 environ traduisant une délocalisation de la densité électronique sur le reste de la molécule.



**Figure 6 :** (a) structure de l'iminophosphorane parent **I** optimisée par DFT (rb3lyp/6-31+G\*); (b) Orbitales naturelles LP1 (N) (c) Orbitales naturelles LP2 (N) de l'iminophosphorane modèle **I**.

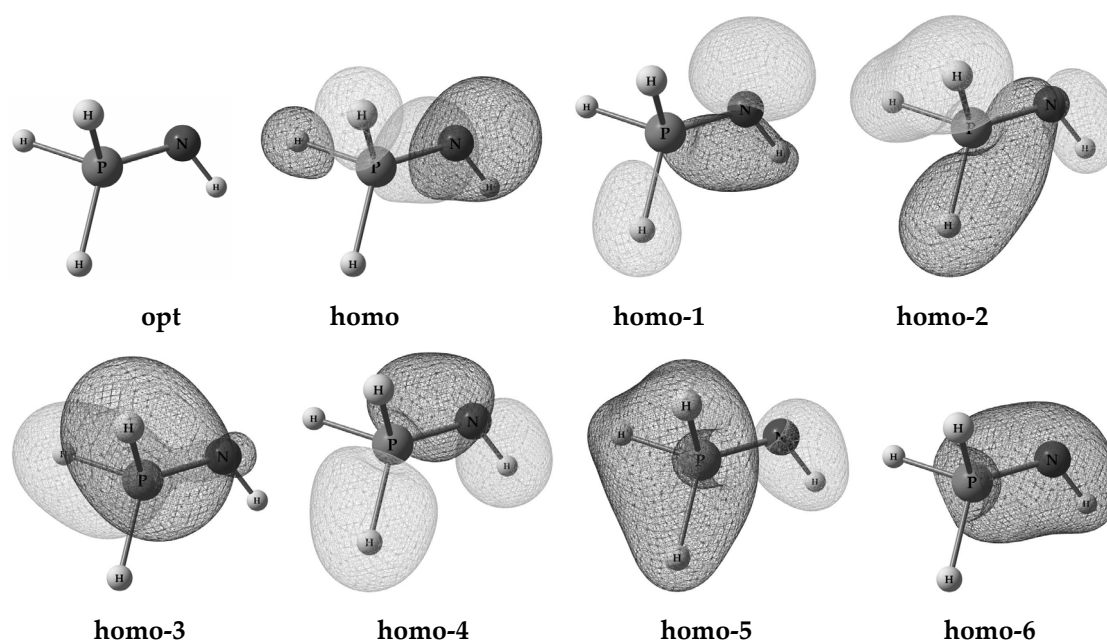
L'analyse de la donation illustre la délocalisation des paires libres LP1 (N) et LP2 (N) dans les orbitales anti-liantes  $\sigma^*$  de symétrie appropriée c'est-à-dire  $\sigma^*$  (P-H) et  $\sigma^*$  (N-H) (voir **Tableau 2**). Cette interaction  $\pi$  par hyperconjugaison négative apporte une stabilisation de 15 kcal/mol à la paire libre LP1 (N) et de 55 kcal/mol au total pour la paire libre LP2 (N). D'un point de vue qualitatif, nous avons illustré l'hyperconjugaison en superposant sur la même molécule l'orbitale pleine (paire libre LP (N)) et l'orbitale vacante ( $\sigma^*$  (P-H)) qui interagissent (**Figure 7**).



**Figure 7 :** visualisation de l'hyperconjugaison négative impliquant les paires libres LP1(N), LP2(N) de l'iminophosphorane. Les orbitales occupées sont dessinées en plein, les orbitales vacantes sont en quadrillage.

Là encore le taux d'occupation des orbitales d du phosphore dans l'imino-phosphorane **I** (0.077) est très faible comparé à la perte de population des paires libres LP(N) par délocalisation. L'hyperconjugaison négative l'emporte très largement sur la donation dans les orbitales d du phosphore. Par conséquent, l'intervention des orbitales d n'est pas un argument recevable pour expliquer la longueur courte de la liaison P-N.

L'analyse NBO constitue donc un excellent moyen de mettre en évidence (identifier et quantifier) le phénomène d'hyperconjugaison négative qui intervient dans les structures ylure **II** et aza-ylure **I** (ou iminophosphorane), et à l'origine du renforcement de l'interaction entre le phosphore et l'atome X (X=C pour l'ylure et X=N pour l'imino-phosphorane). Cependant, il est important de souligner que l'analyse NBO ne donne qu'une vision idéalement localisée c'est-à-dire conforme à la structure de Lewis. Le système réel est construit sur des interactions impliquant l'ensemble de la molécule et les populations sont alors décrites par les orbitales de Kohn-Sham que nous avons reportées dans la **Figure 8**.



**Figure 8 :** Orbitales de valence Kohn-Sham de l'imino-phosphorane parent **I**  $H_3PNH$  déterminées par DFT (rb3lyp/6-31+G\*)

Les cinq orbitales homo-2, homo-3, homo-4, homo-5 et homo-6 décrivent le système  $\sigma$  de l'imino-phosphorane, c'est-à-dire les 3 liaisons P-H, la liaison NH et la liaison PN. Les orbitales homo et homo-1 comportent une très forte contribution des paires libres (NBO) LP1 (N) et LP2 (N) respectivement. On peut faire quelques remarques qualitatives :

- La homo est une orbitale très fortement localisée sur l'azote et légèrement polarisée vers les liaisons P-H (interaction d'hyperconjugaison négative).
- La (homo-1) se compose essentiellement de l'hybride sp de l'azote LP2(N)
- Les contributions sur le phosphore ne mettent pas en jeu d'orbitales d, confirmant la non intervention de ces orbitales dans le raccourcissement de la liaison PN constaté expérimentalement et par modélisation.

- La majeure partie de la chimie des iminophosphoranes sera contenue dans les orbitales homo et homo-1 que nous aurons l'occasion de retrouver dans les processus d'oxydation à 1 e<sup>-</sup> et dans la coordination aux métaux d.
- Les iminophosphoranes sont des  $\sigma$  et  $\pi$  donneurs forts.

Toute cette étude montre les limitations des deux écritures limites : neutre (N) et zwitterionique (Z) pour une iminophosphorane. La forme neutre avec une double liaison est clairement fautive d'un point de vue orbitalaire et ne sert qu'à rendre compte de la longueur de liaison PN courte due à une forte interaction entre ces deux atomes. La forme zwitterionique rend compte de la distribution de charges mais pas de l'interaction  $\pi$  par hyperconjugaison négative. La description électronique la plus satisfaisante se situe entre les deux formes limites avec un poids plus important pour la forme canonique (Z). D'autres approches théoriques par la théorie AIM (Atoms in Molecules) et par ELF (Electron Localization Function) appliquées aux iminophosphoranes ont été rapportées dans la littérature et viennent corroborer ces conclusions sur la nature de la liaison phosphore- azote dans les iminophosphoranes.<sup>31,55-57</sup>

Bien que toutes les études théoriques rejettent l'écriture canonique (N) pour les iminophosphoranes, ils demeurent toujours symbolisés par une double liaison P=N aussi bien dans la littérature que dans ce manuscrit et ce pour des raisons de clarté des schémas.

### **III- Présentation des objectifs de ce travail de thèse :**

Dans le présent travail doctoral, nous nous sommes tournés vers le développement de méthodes de synthèse de ligands incorporant la fonctionnalité iminophosphorane. Le cahier des charges initial visait le développement de synthèses simples, c'est-à-dire n'excédant pas 2 ou 3 étapes de synthèse et pouvant être aisément transposables à la synthèse des versions chirales. L'approche synthétique qui s'est imposée naturellement était la méthode de Kirsanov.

Les ligands mixtes hétéro-fonctionnels, en particulier ceux comportant une fonction azotée de type iminophosphorane, restent assez rares dans la littérature. Or l'intérêt des ligands mixtes phosphore-azote en catalyse homogène n'est plus à prouver tant au point de vue des sélectivités (chimio, régio et stéréo) que de leur efficacité. Ayant clairement identifié les aptitudes des iminophosphoranes comme donneurs forts (durs au sens HSAB), nous avons envisagé de les associer à d'autres donneurs plus mous comme les phosphines, dans le but de mettre à jour de nouveaux complexes actifs en catalyse. Le choix des métaux pour la coordination des ligands a été essentiellement motivé par les applications en catalyse.

Une autre partie du travail a consisté à explorer les propriétés de donation des iminophosphoranes par électrochimie et par RPE en tant que ligands libres et dans la sphère de coordination de métaux tels que le ruthénium.

Enfin, nous avons été confrontés à un problème de basicité des iminophosphoranes dans l'étude de la déprotonation séquentielle du bis(iminophosphoranyl)méthane jusqu'au dianion gem-dilithié correspondant. Cette étude, qui fait l'objet du chapitre 5, a mis en évidence une tautomérie entre un ylure de phosphore et un iminophosphorane.

## Bibliographie :

- (1) Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, 635.
- (2) Gololobov, Y. G.; Zhmurova, I. N.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1981**, 37, 437-472.
- (3) Gololobov, Y. G.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353-1406.
- (4) Tian, W. Q.; Wang, Y. A. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4299-4308.
- (5) Bock, H.; Schnolle, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 636.
- (6) Molina, P.; LopezLeonardo, C.; LlamasBotia, J.; FocesFoces, C.; FernandezCastano, C. *Tetrahedron* **1996**, 52, 9629-9642.
- (7) Widauer, C.; Grutzmacher, H.; Shevchenko, I.; Gramlich, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1659-1664.
- (8) Alajarin, M.; Molina, P.; LopezLazaro, A.; FocesFoces, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 67-70.
- (9) Hillhouse, G. L.; Haymore, B. L. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, C23-C26.
- (10) Hillhouse, G. L.; Goeden, G. V.; Haymore, B. L. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2064-2071.
- (11) Goerlich, J. R.; Farkens, M.; Fischer, A.; Jones, P. G.; Schmutzler, R. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 707-715.
- (12) Rudert, R.; Buschmann, J.; Luger, P.; Gregson, D.; Trummlitz, G. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, 44, 1083-1086.
- (13) Kirsanov, A. V. *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **1950**, 426-437.
- (14) Zhmurova, I. N.; Kirsanov, A. V. *J. Gen. Chem. USSR* **1961**, 31, 3440.
- (15) Zhmurova, I. N.; Kirsanov, A. V. *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, 32, 2540.
- (16) Zhmurova, I. N.; Kirsanov, A. V. *J. Gen. Chem. USSR* **1963**, 33, 1004.
- (17) Horner, L.; Oediger, H. *Annalen Der Chemie-Justus Liebig* **1959**, 627, 142-162.
- (18) Zimmer, H.; Singh, G. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 483-486.
- (19) Zimmer, H.; Singh, G. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1579-1581.
- (20) Walker, C. C.; Shechter, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5626-&.
- (21) Singh, G.; Zimmer, H. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 417-&.
- (22) Mann, F.; Chaplin, E. J. *J. Chem. Soc.* **1937**, 527.
- (23) Niolas, H. J.; Martin, D. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4031-4032.
- (24) Bittner, S.; Assaf, Y.; Pomerantz, M. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 99-101.
- (25) Bittner, S.; Assaf, Y.; Krief, P.; Pomerantz, M.; Ziemnicka, B. T.; Smith, C. G. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1712-1718.
- (26) Bittner, S.; Pomerantz, M.; Assaf, Y.; Krief, P.; Xi, S. K.; Witczak, M. K. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1-5.
- (27) Dillon, K. B.; Mathey, F.; Nixon, J. F. *Phosphorus: the carbon copy*; John Wiley and sons, 1998.
- (28) Pauling, L. *Nature of the chemical bond*; 3rd ed.; Cornell University Press: New York, 1960.
- (29) Molina, P.; Alajarin, M.; Leonardo, C. L.; Claramunt, R. M.; Focesfoces, M. D.; Cano, F. H.; Catalan, J.; Depaz, J. L. G.; Elguero, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 355-363.
- (30) Sudhakar, P. V.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1899-1906.
- (31) Gonbeau, D.; Pfisterguillouzo, G.; Mazieres, M. R.; Sanchez, M. *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 3242-3248.
- (32) [www.sigma-aldrich.com/chemfiles](http://www.sigma-aldrich.com/chemfiles) **2003**, Vol 3 N°1.
- (33) Schwesinger, R.; Schlemper, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 1167-1169.



- (34) Schwesinger, R.; Willaredt, J.; Schlemper, H.; Keller, M.; Schmitt, D.; Fritz, H. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2435-2454.
- (35) Kolomeitsev, A. A.; Koppel, I. A.; Rodima, T.; Barten, J.; Lork, E.; Roschenthaler, G. V.; Kaljurand, I.; Kutt, A.; Koppel, I.; Maemets, V.; Leito, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17656-17666.
- (36) Rodima, T.; Kaljurand, I.; Pihl, A.; Maemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1873-1881.
- (37) Kaljurand, I.; Rodima, T.; Pihl, A.; Maemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A.; Mishima, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9988-9993.
- (38) *Ylides and imines of phosphorus*; Ed. A. William Johnson, Wiley, 1993.
- (39) Hassner, A.; Galle, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3733-3739.
- (40) Briggs, E. M.; Brown, G. W.; Dawson, W. T.; Jircney, J. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 641.
- (41) Sasaki, T.; Egushi, S.; Okano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5912-5913.
- (42) Sheldrick, W. S.; Schomburg, D.; Schmidpeter, A.; von Criegern, T. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 55.
- (43) Lu, W. C.; Liu, C. B.; Sun, C. C. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1078-1083.
- (44) Lu, W. C.; Sun, C. C.; Zang, Q. J.; Liu, C. B. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *311*, 491-498.
- (45) Koketsu, J.; Ninomiya, Y.; Suzuki, Y.; Koga, N. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 694-702.
- (46) Staudinger, H.; Hauser, E. *Helv. Chem. Acta* **1921**, *4*, 861.
- (47) Lambert, P. H.; Vaulthier, M.; Carrie, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1224.
- (48) Lambert, P. H.; Vaulthier, M.; Carrie, R. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5352-5356.
- (49) Saxon, E.; Luchansky, S. J.; Hang, H. C.; Yu, C.; Lee, S. C.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14893-14902.
- (50) Frisch, M. J. T.; G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; J. A. Montgomery, J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. In: Revision B.04 ed.; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA **2003**.
- (51) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211-7218.
- (52) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- (53) Reed, A. E.; Schleyer, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434-1445.
- (54) Magnusson, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1051-1061.
- (55) Dobado, J. A.; Martinez-Garcia, H.; Molina, J. M.; Sundberg, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8461-8471.
- (56) Chesnut, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4307-4313.
- (57) Kocher, N.; Leusser, D.; Murso, A.; Stalke, D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3622-3631.



# **Chapitre 1 : La monobromation sélective des diphosphines symétriques.**





# Chapitre 1 : La monobromation sélective des diphosphines

## I- Introduction :

Les iminophosphoranes s'illustrent surtout comme des ligands des métaux durs mais sont en général d'assez mauvais ligands des métaux riches. Or ce sont précisément ces derniers métaux qui sont les plus exploités et les plus efficaces dans certains processus catalytiques. C'est pourquoi, l'utilisation des iminophosphoranes pour ces catalyses nécessite de les incorporer dans des ligands multidentés avec d'autres groupements pour assister la coordination. Sachant que les phosphines sont de très bons ligands des métaux mous, l'association d'un donneur phosphine et d'un donneur plus dur comme les iminophosphoranes ouvre une classe de ligands ambiphiles qui sont à priori capables de coordonner à la fois des métaux durs et des métaux mous. D'autres ligands mixtes dur~mou tels que les imine~phosphine ont été étudiés de manière approfondie et ont prouvé indiscutablement leur intérêt en catalyse.<sup>1,2</sup> L'exemple le plus frappant de ce succès est le ligand phosphine-oxazoline développé par Helmchen et Pfaltz qui a trouvé de nombreuses applications en catalyse énantiosélective.<sup>3</sup> Plus précisément, ce ligand bidenté incorporé dans un complexe de palladium donne d'excellentes régio et énantio sélectivités dans la réaction de substitution nucléophile allylique.<sup>4-7</sup>

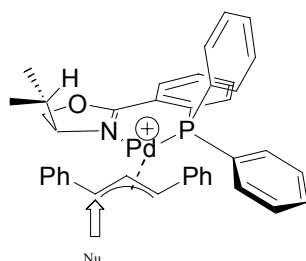


Schéma 1- 1

Ces résultats remarquables ont pu être rationalisés d'une part par la forte différenciation électronique des deux carbones allyliques en trans de l'azote et du phosphore et d'autre part par la discrimination faciale apportée par le groupement chiral de l'oxazoline, comme illustré sur le Schéma 1- 1.

En ce qui concerne les ligands mixtes phosphine~iminophosphoranes, il existe peu d'exemples de tels ligands et encore moins sont exploités catalyse. En effet, une première synthèse exploitant la réaction d'aza-Mitsunobu a été décrite en 1982 par Bittner et al.<sup>8</sup> Cette stratégie de synthèse de ligands mixtes dérivés de la diphosphine DPPM (bis(diphénylphosphino)méthane) présentait deux inconvénients majeurs, de faibles rendements et une limitation des schémas de substitutions de l'iminophosphorane aux groupements électroattracteurs : amide, sulfone, nitrile (Schéma 1- 2).<sup>9,10</sup>

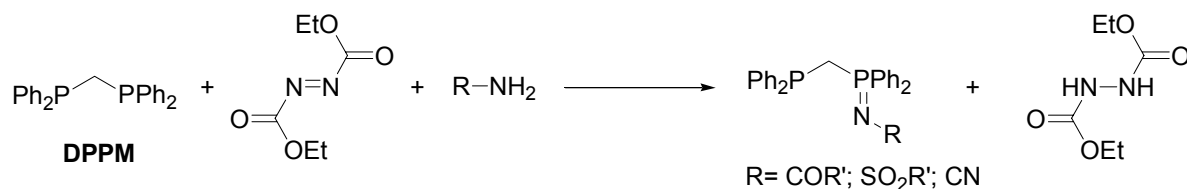


Schéma 1-2

Une autre approche proposée par Cavell et ses collaborateurs repose sur la réaction de Staudinger et permet d'obtenir des mixtes P~N avec d'excellents rendements. <sup>11</sup>Néanmoins, les azides exploitables pour introduire la fonctionnalité iminophosphorane sont limités (voir Schéma 1-3).

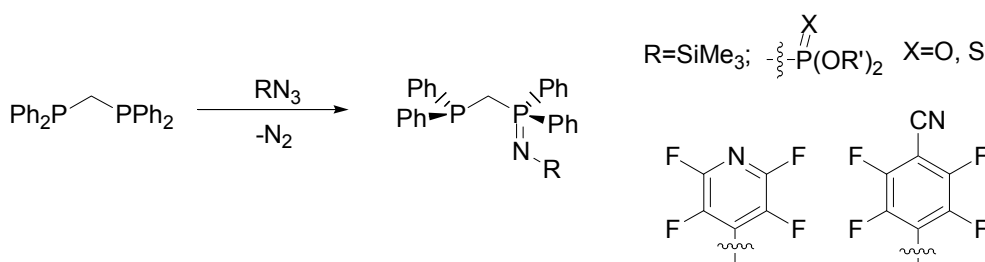


Schéma 1-3

Enfin, plus récemment Cadierno et ses collaborateurs ont exploré l'aptitude des complexes de ruthénium incorporant les mixtes phosphine~iminophosphoranes à catalyser la réaction de transfert d'hydrure sur les cétones. <sup>12-14</sup>

A notre connaissance, aucune version chirale n'a été développée pour des mixtes phosphine~iminophosphorane probablement à cause de la méthodologie de synthèse employée (réaction de Staudinger) pour fonctionnaliser les diphosphines. L'objectif de notre travail était par conséquent de construire des voies d'accès simples - c'est-à-dire n'excédant pas deux ou trois étapes de synthèse - et souples pour nous permettre de modifier à façon les groupements portés par l'azote de la fonction iminophosphorane. La réaction de Kirsanov qui utilise des amines primaires pour introduire la fonction iminophosphorane semble être la méthode de choix pour répondre au cahier des charges établi précédemment.

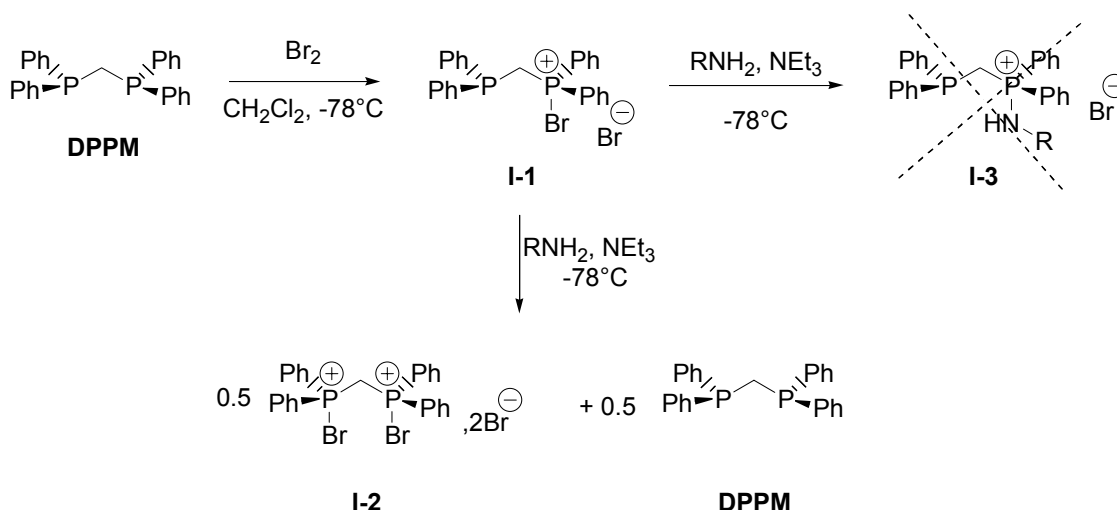
## II- Mise au point de la monobromation : le problème de la dismutation

Ayant choisi d'exploiter la méthode de Kirsanov pour synthétiser les ligands P~N à partir d'une diphosphine symétrique, on comprend immédiatement que la première difficulté d'une telle approche sera de bromer sélectivement une seule des deux phosphines et d'éviter le mélange des produits de mono et de bis bromation. Ce problème a été résolu en opérant à basse température et en additionnant lentement le dibrome à une solution de la diphosphine dans le dichlorométhane. Le mélange réactionnel ne doit en aucun cas rester à basse température car le dibrome est très peu soluble dans le dichlorométhane à -78°C. Le retour progressif à température ambiante est indispensable pour assurer le succès de cette étape.

Du fait de sa sensibilité à l'hydrolyse, l'adduit monobromé **I-1** n'est jamais isolé mais sa formation est contrôlée par RMN  $^{31}\text{P}$ . Il est caractérisé par un système AX à -22.8 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 84.0$  Hz) et +58.5 ppm correspondant respectivement à la phosphine et au bromophosphonium. On constate que la méthode mise au point permet d'obtenir moins de 5% d'adduit bis bromé **I-2** ( $\delta$  48 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$ ).

## II-1- Dismutation :

Ayant obtenu proprement l'adduit **I-1**, nous avons envisagé son piégeage par une amine primaire en vue d'obtenir les sels d'aminophosphonium correspondants. La réaction de **I-1** avec différentes amines primaires en présence de triéthylamine pour piéger l'acide bromhydrique (libéré suite à la substitution nucléophile), ne donne pas le sel d'aminophosphonium escompté mais un mélange quasi équimolaire de DPPM de départ et d'adduit bis bromé **I-2**. Globalement tout se passe comme si le monobromé **I-1** dismutait (cf **Schéma 1- 4**). Quelles que soient la nature de l'amine primaire ou les conditions opératoires de dilution et de température, nous ne sommes pas parvenu à éviter le phénomène de dismutation.



**Schéma 1- 4 :** synthèse de l'adduit mono-bromé de la dppm et phénomène de dismutation lors du piégeage par une amine primaire.

Face à ce problème de dismutation, nous avons également fait varier la nature de l'amine tertiaire servant de piège à l'acide bromhydrique : pyridine, (2,2')-bipyridine, triphénylamine, (N,N)-diméthylbenzylamine, diméthylaminopyridine, N-méthylimidazole, mais sans plus de succès.

Sachant que les bromophosphoniums sont plus réactifs que leurs analogues chlorés, nous avons tenté de faire la chloration et non la bromation de la DPPM. Pour cela différents agents de chloration tels que PCl<sub>5</sub>, CCl<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ont été employés, conduisant la plupart du temps à des mélanges de produits dont ceux issus de la rupture de la liaison P-C du pont méthylénique (Ph<sub>2</sub>PCl mis en évidence en RMN  $^{31}\text{P}$  à  $\delta$  82 ppm).

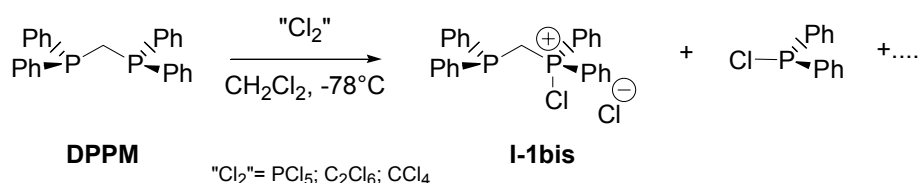


Schéma 1- 5

Une dernière alternative a consisté à utiliser l'amine primaire à la fois comme nucléophile et comme base (piège du HBr), ie à additionner deux équivalents d'amines à l'adduit bromé. Cette dernière approche a été la plus fructueuse puisque nous avons pu pour la première fois isoler et identifier des ligands mixtes phosphine~aminophosphonium dérivés de l'aniline et de la benzylamine.

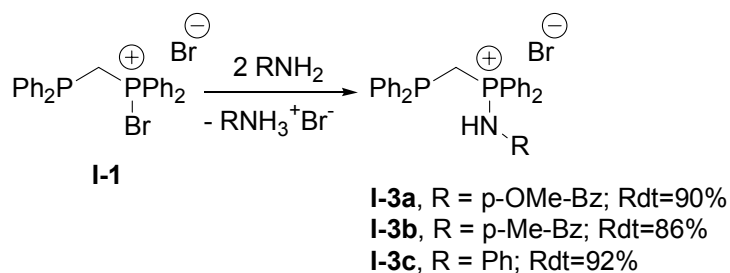
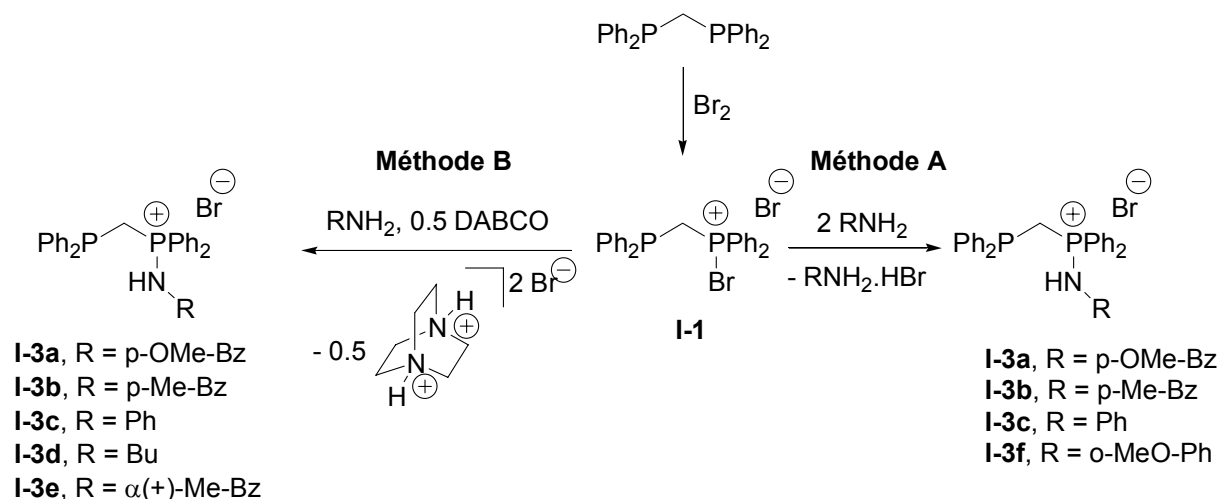


Schéma 1- 6

Malheureusement, cette méthode n'a pas permis d'accéder aux dérivés aliphatiques ou chiraux puisque le phénomène de dismutation redevenait majoritaire dans ces cas là. La différence majeure entre les amines aromatiques (ou benzyliques) et les aliphatiques réside dans la précipitation du bromure d'ammonium résultant du piégeage de HBr, du milieu réactionnel. Or, la dismutation n'est observée que lorsque ce sel d'ammonium reste soluble dans le dichlorométhane. Nous avons donc supposé qu'il fallait un piège pour HBr dont le produit résultant précipiterait du milieu réactionnel pour s'affranchir de la dismutation de l'intermédiaire bromé. Parmi les différentes amines tertiaires testées auparavant, aucune n'a de sel d'ammonium insoluble au dichlorométhane. Nous avons trouvé que la diamine diazabicyclooctane (DABCO) doublement protonée donne un bis sel d'ammonium très peu soluble dans le dichlorométhane. Cette diamine additionnée en même temps que l'amine primaire, nous a permis d'isoler avec des rendements satisfaisants à bons les mixtes P~N y compris pour les versions aliphatiques et chirales. Ceci confirme que le sel d'ammonium, sous-produit de cette synthèse, est responsable de la dismutation de l'adduit monobromé.

## II-2- Bilan :

Pour résumer le travail précédent, nous disposons à présent de 2 méthodes pour accéder aux mixtes P~N dérivés de la DPPM :



**Schéma 1- 7 :** Les deux méthodes de synthèse des phosphine-aminophosphoniums dérivés de la dppm.

La méthode A : 2 équivalents de l'amine primaire sont utilisés, mais cette approche n'est exploitable qu'avec des amines aromatiques et benzyliques (dont le sel bromhydrate précipite dans le dichlorométhane).

La méthode B : 1 équivalent d'amine primaire en présence de DABCO. Cette méthode est tout à fait générale puisqu'elle fonctionne quelle que soit l'amine primaire dès lors que le sel d'ammonium du DABCO précipite du milieu réactionnel.

Les rendements moins bons obtenus par la méthode B s'expliquent par la formation d'oxyde de phosphine due à la forte hygroscopicité du DABCO. Des précautions sont donc à prendre avec cette méthodologie en particulier en sublimant le DABCO avant son utilisation.

### II-3- Propriétés des sels phosphine~aminophosphoniums

Les sels **I-3a** à **I-3f** ont été isolés sous forme de solides blancs, stables à l'eau et à l'air. Ils ont été complètement caractérisés par les techniques RMN usuelles (dans  $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) et par analyses élémentaires. La discussion qui va suivre concerne les caractérisations RMN des sels d'aminophosphonium, mais pour éviter les répétitions inutiles, nous prendrons un exemple (**I-3a**) qui est représentatif de la série.

Le sel **I-3a** est caractérisé en RMN  $^{31}\text{P}$  par deux doublets à -30.7 et 41.5 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 73 \text{ Hz}$ ) correspondant respectivement à la phosphine et à l'iminophosphorane. En RMN  $^1\text{H}$ , les protons du pont méthylénique  $\text{CH}_2$  apparaissent à 3.89 ppm sous la forme d'un doublet de doublet comme attendu ( $^1J_{\text{HP(V)}} = 16.3 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{HP(III)}} = 0.7 \text{ Hz}$ ) avec une constante de couplage  $^1J_{\text{HP}}$  nettement plus faible avec le phosphore trivalent qu'avec le phosphore pentavalent. Les constantes de couplages ayant été attribuées sur la base de la RMN à deux dimensions HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ . Ce couplage avec P(III) devient tellement faible pour **I-3b** et **I-3c** qu'il n'est plus mesurable, conduisant alors à un doublet à la place du doublet de doublet attendu. Enfin, le proton NH

apparaît sous forme de doublet de triplet cohérent avec le couplage de ce proton avec à la fois le phosphore et les deux protons benzyliques magnétiquement équivalents.

Concernant la RMN  $^{13}\text{C}$ , le carbone du pont méthylénique apparaît sous la forme d'un doublet de doublet à 24.9 ppm avec les constantes de couplage  $^1J_{\text{CP}} = 65 \text{ Hz}$  et  $^1J_{\text{CP}} = 34 \text{ Hz}$ , caractéristique du couplage du carbone avec deux phosphores non équivalents.

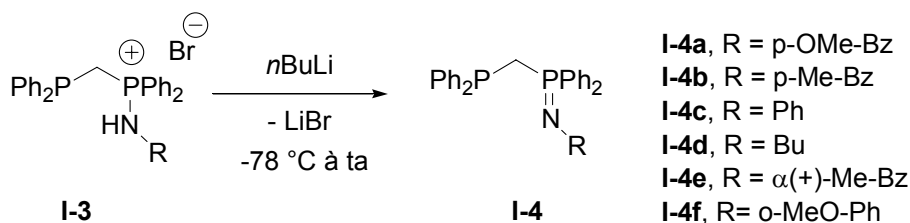
Nous avons résumé pour mémoire dans le **Tableau 1- 1**, les caractéristiques RMN de tous les sels synthétisés.

Composé	RMN $^{31}\text{P}$			RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CH}_2$ pontant)	
	$\delta_{\text{P(III)}}$ en ppm	$^2J_{\text{PP}}$ en Hz	$\delta_{\text{P(V)}}$ en ppm	$\delta$ en ppm	$^2J_{\text{H-P(V)}}$ en Hz
<b>I-3a</b>	-30.7	73	41.5	3.96	14.0
<b>I-3b</b>	-30.4	73	41.8	3.92	15.6
<b>I-3c</b>	-30.8	73	34.5	4.21	16.5
<b>I-3d</b>	-30.6	73	40.7	4.08	16.4
<b>I-3e</b>	-30.1	71	39.7	4.06	63.5 <sup>(a)</sup>
<b>I-4a</b>	-28.9	51	4.8	3.25	12.4
<b>I-4b</b>	-29.1	51	5.2	3.30	12.0
<b>I-4c</b>	-27.2	52	0.4	3.08	12.2
<b>I-4d</b>	-28.4	56	0.5	3.02	broad
<b>I-4e</b>	-28.7	49	0.8	3.12	66.4 <sup>(a)</sup>

**Tableau 1- 1 :** Quelques caractéristiques RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  pour les composés **I-3** et **I-4**.

(a)  $\Sigma J_{\text{H-P}}$

Ces sels sont aisément déprotonables par le  $n\text{BuLi}$  dans le THF à basse température pour donner les iminophosphoranes correspondants **I-4a** à **I-4f** avec d'excellents rendements. Ces derniers sont isolés sous forme de solides blanchâtres, sensibles à l'air et à l'humidité. Ils sont également sensibles aux solvants protiques et aux solvants chlorés. C'est pourquoi nous avons utilisé le toluène pour précipiter les sels de lithium, sous produits de la réaction de déprotonation.



**Schéma 1- 8**

L'imino phosphorane **I-4a** est caractérisé en RMN  $^{31}\text{P}$  (dans  $\text{THF-d}_8$ ) par deux doublets à -28.9 et 4.8 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 51 \text{ Hz}$ ) attribués à la phosphine et à l'imino phosphorane. Le déplacement chimique mesuré pour le groupement imino phosphorane de **I-4a** se situe dans la région caractéristique de

cette fonction et se démarque très nettement de celui de l'aminophosphonium de départ ( $\delta$  41.5 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$ ).

Les protons méthyléniques apparaissent en RMN  $^1\text{H}$  à 3.25 ppm plus blindés de 0.7 ppm comparés au sel **I-3-a**. Ce blindage est tout à fait cohérent avec la transformation de la fonction aminophosphonium en iminophosphorane qui abaisse le caractère électro-déficient du phosphore.

En fait, les composés **I-4** s'étant avérés sensibles, nous avons décidé de synthétiser de grandes quantités des sels **I-3** (forme pouvant être stockée indéfiniment) et de les déprotonner pour être coordonnés *in situ* avec un précurseur métallique. Du fait de la stratégie de synthèse, les sels **I-3** ont comme contre-ion un bromure et leur déprotonation au butyllithium génère par conséquent des sels de bromure de lithium. Or la plupart des précurseurs usuels de métaux de transition que nous avons l'occasion d'employer au laboratoire incorporent de ions chlorures et non bromures. Alors, pour s'affranchir des problèmes de métathèse Cl/Br lors de la coordination avec un précurseur métallique chloré, nous avons préparés les sels de chlorure et de bromure d'aminophosphonium. Tirant profit de la différence de solubilité de NaCl et NaBr dans l'eau (35.7g contre 79.5g dans 100 mL d'eau à température ambiante), nous avons traité la phase organique contenant **I-3** soit avec de l'eau, soit avec une solution aqueuse saturée en NaCl pour obtenir respectivement le bromure ou le chlorure d'aminophosphonium.

## II-4- Extension aux tridentes

Ayant réussi la synthèse de ligands dans les séries aliphatique, benzylique, aromatique, chirale (ou non), nous avons voulu savoir s'il était possible d'accéder par la même méthodologie à des ligands tridentes dérivés d'une diamine par exemple.

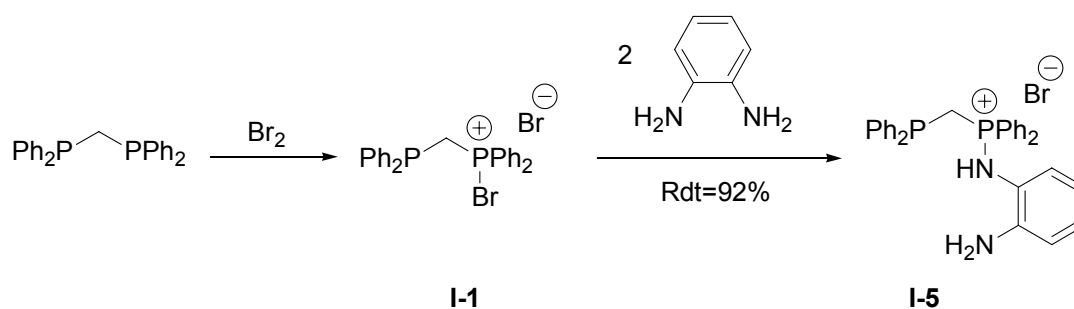


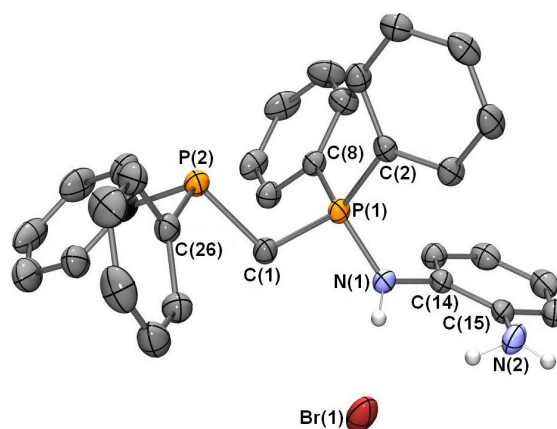
Schéma 1- 9

Le bromophosphonium **I-1** mis en présence de deux équivalents de (1,2)-diaminobenzène dans le dichlorométhane, donne une solution trouble blanche dès le début de l'addition de la diamine. Le surnageant est caractérisé en RMN  $^{31}\text{P}$  par deux doublets à -30.2 et 38.8 ( $^2J_{\text{PP}} = 74\text{Hz}$ ) et le précipité blanc dans le brut réactionnel est le bromure d'ammonium (sel formé avec HBr) qui est éliminé simplement par lavage à l'eau. Le sel d'aminophosphonium **I-5** obtenu avec un excellent rendement, a été caractérisé par RMN et par diffraction des RX sur monocristaux.



Les protons méthyléniques CH<sub>2</sub> apparaissent à 4.13 ppm sous la forme d'un doublet au lieu du doublet de doublet attendu. Nous retrouvons la même situation qu'avec les dérivés bidentes P~N où ces mêmes protons ne couplent qu'avec le phosphore P(V). En RMN <sup>13</sup>C, les déplacements chimiques des carbones quaternaires CNH<sub>n</sub> (n=1 ou 2) du fragment diaminobenzène sont considérablement affectés par la dissymétrisation. En effet, le carbone CNH<sub>2</sub> résonne à 122.9 ppm et le carbone CNH à 142.8 ppm, à comparer au déplacement de CNH<sub>2</sub> de la (1,2)-diaminobenzène de départ (134.8 ppm).

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution de **I-5** dans le dichlorométhane. Une molécule de la maille est donnée à la **Figure 1- 1**.



**Figure 1- 1 :** vue ortep d'une molécule de **I-5**. Les hydrogènes sauf ceux portés par les azotes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : P(1)-N(1) 1.630(2) ; P(1)-C(1) 1.792(2) ; P(2)-C(1) 1.802(2) ; P(1)-C(2) 1.867(3) ; P(2)-C(26) 1.830(2) ; N(1)-C(14) 1.442(3) ; C(14)-C(15) 1.405(3) ; C(15)-N(2) 1.398(3) ; N(1)-H(2a) 0.82(3) ; N(2)-H(1) 0.76(3) ; N(2)-H(2b) 0.97(3) ; P(1)-C(1)-P(2) 116.0(1) ; C(1)-P(1)-N(1) 103.4(1) ; P(1)-N(1)-C(14) 127.3(2) ; N(1)-C(14)-C(15) 119.0(2) ; C(14)-C(15)-N(2) 121.6(2) ; C(2)-P(1)-N(1) 113.0(1) ; C(8)-P(1)-N(1) 110.2(1) ; H(1)-N(2)-H(2b) 121(3) ; C(14)-N(1)-H(2a) 116(2) ; P(1)-N(1)-H(2a) 115(2) ; C(15)-N(2)-H(1) 109(2) ; C(15)-N(2)-H(2b) 117(2)

Les hydrogènes portés par les atomes d'azote N(1) et N(2) ont été localisés, ce qui nous permet de confirmer que l'azote N(1) est bien un aminophosphonium. La distance P(1)-N(1) est de 1.630(2) Å tout à fait en accord avec une longueur de liaison PN simple. Quant à la possibilité d'avoir une liaison hydrogène entre les NH et le bromure, la précision sur les distances n'est pas suffisante pour en discuter ici.

Le sel d'aminophosphonium **I-5** est déprotoné quantitativement par le n-butyllithium à basse température dans le THF pour donner un ligand potentiellement tridentate comme on le verra dans la partie concernant la coordination de ces ligands mixtes.

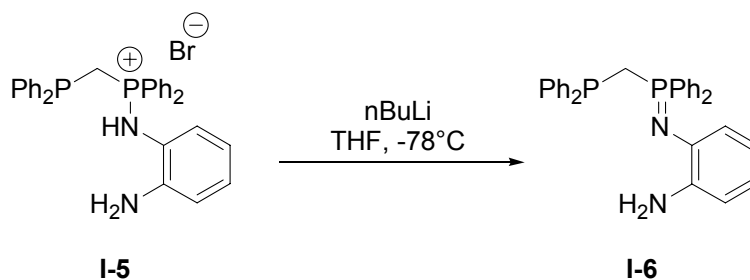


Schéma 1-10

Une suite évidente à ce travail est de faire réagir 1 équivalent de diaminobenzène avec 1 équivalent de bromophosphonium **I-1** en présence de DABCO pour préparer le dérivé tétradente  $\text{P}_2\text{N}_2$  (voir Schéma 1-11).

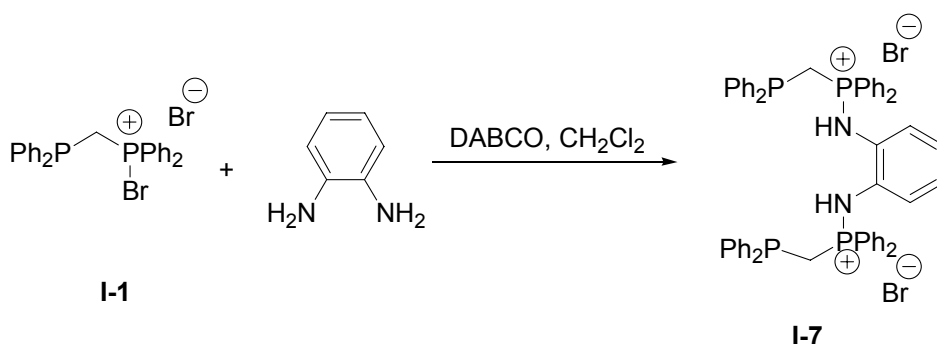


Schéma 1-11

En fait le DABCO ne piège pas suffisamment vite l'acide bromhydrique comparativement à la diaminobenzène, ce qui entraîne la dismutation de l'adduit bromé **I-1**. Le tétradente désiré n'est alors qu'un produit minoritaire devant les produits de cyclisation **I-8** et **I-9** caractérisés en RMN  $^{31}\text{P}$  par un singulet à 36.2 et 37.5 ppm respectivement (voir Schéma 1-12). **I-8** et **I-9** ont pu être identifiés sur la base des données RMN et en jouant sur les conditions de pH de la solution. En effet, le lavage à l'eau du brut réactionnel ou l'ajout de triéthylamine convertit **I-9** en **I-8** quantitativement. Inversement, l'ajout d'un excès de HCl au milieu réactionnel redonne **I-9**.

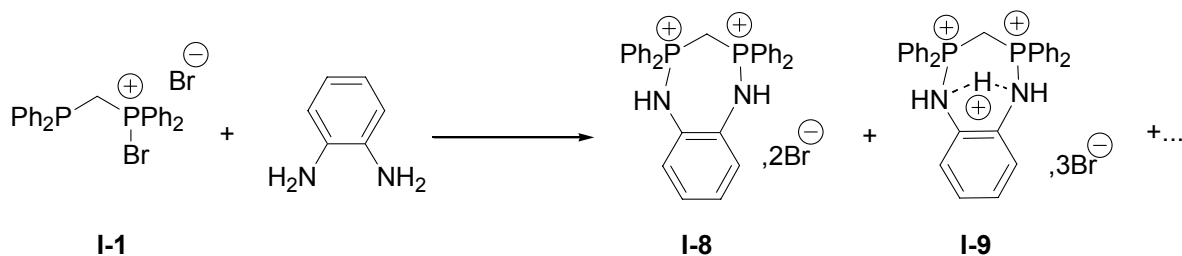


Schéma 1-12

La méthodologie actuelle qui emploie le DABCO comme base ne nous permet donc pas de préparer les tétradentes désirés. Néanmoins, nous verrons plus tard (au Chapitre 2) qu'une autre approche consistant à introduire le groupement phosphino après l'imino-phosphorane par ortholithiation donne des résultats intéressants.

Disposant d'un certain nombre de ligands mixtes phosphine~iminophosphorane (P~N) et phosphine~iminophosphorane~amine (P~N~N), nous avons exploré leurs propriétés de coordination sur des métaux dont le choix était essentiellement motivé par des applications en catalyse homogène.

### III- Coordination : groupes 8, 9 et 10

#### III-1- Groupe 10 :

##### III-1-1- Complexes du type (P~N)MX<sub>2</sub> (M=Ni, Pd, Pt ; X=Cl, Br)

Les sels **I-3a** à **I-3e** sont déprotonés au *n*BuLi puis mis à réagir avec 1 équivalent d'un précurseur de palladium ou de platine (voir Schéma 1- 13). Le changement de couleur lié à la coordination du centre métallique par les P~N est en général instantané. Dans la majorité des cas également, la coordination s'accompagne de la précipitation du complexe (dans le THF) après quelques minutes. Les complexes de palladium sont isolés sous forme de poudre orange stable à l'air contrairement aux ligands libres et ont pu être caractérisés par les techniques RMN usuelles et par diffraction des RX sur monocristaux. Seul le complexe **I-10a** n'a pas été caractérisé complètement par RMN du fait de sa très faible solubilité même dans les solvants les plus dissociants.

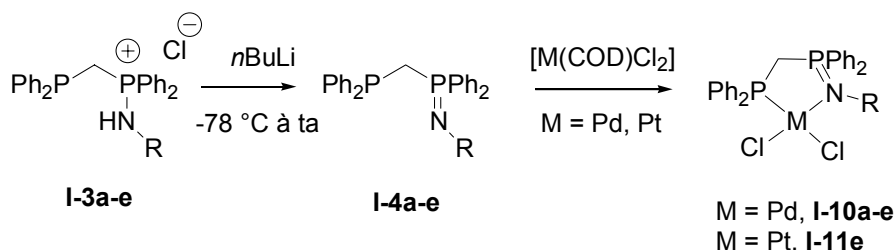
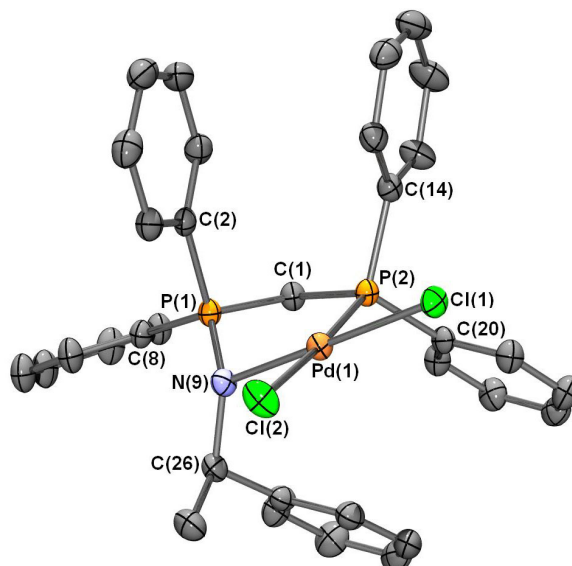


Schéma 1- 13

La coordination des P~N au palladium change significativement les déplacements chimiques des deux phosphores. En effet, l'iminophosphorane libre qui résonnait à environ 0 ppm, apparaît à 49 ppm une fois complexé et le groupement phosphino est décalé de plus de 50 ppm vers les bas champs par rapport au ligand libre. En RMN <sup>1</sup>H, les protons CH<sub>2</sub> qui résonnent à environ 3.3 ppm semblent très peu affectés par la coordination au palladium.

Des monocristaux orange ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution de **I-10e** dans le dichlorométhane. L'analyse par diffraction des RX nous a permis d'obtenir la structure à l'état solide dont une molécule est représentée à la **Figure 1- 2**. Elle confirme la coordination bidentate des ligands P~N.



**Figure 1- 2 :** vue ortep d'une molécule de **I-10e**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : Pd(1)-N(9) 2.094(2) ; Pd(1)-P(2) 2.2425(6) ; Pd(1)-Cl(1) 2.3265(6) ; Pd(1)-Cl(2) 2.3687(7) ; P(1)-N(9) 1.601(2) ; P(1)-C(8) 1.799(3) ; P(1)-C(2) 1.805(3) ; P(1)-C(1) 1.805(3) ; P(2)-C(14) 1.813(3) ; P(2)-C(20) 1.820(3) ; P(2)-C(1) 1.834(2) ; N(9)-C(26) 1.499(3) ; N(9)-Pd(1)-P(2) 89.35(6) ; N(9)-Pd(1)-Cl(1) 178.39(6) ; P(2)-Pd(1)-Cl(1) 89.04(2) ; Cl(1)-Pd(1)-Cl(2) 90.23(2) ; N(9)-P(1)-C(8) 108.3(1) ; N(9)-P(1)-C(2) 114.6(1) ; N(9)-P(1)-C(1) 108.6(1) ; C(26)-N(9)-P(1) 119.2(2) ; P(1)-C(1)-P(2) 104.1(1).

Disposant de toutes les structures à l'état solide des complexes de palladium (II), nous avons examiné les effets des substituants portés par l'azote de l'iminophosphorane coordonné (les distances Pd-N, Pd-P, P-N, P<sup>III</sup>-C et P<sup>V</sup>-C sont rappelées dans le **Tableau 1- 2**)

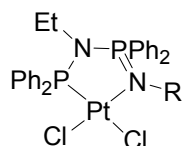
Substituant	Pd-N	Pd-P	P-N	P <sup>III</sup> -C	P <sup>V</sup> -C
pMeO-Bz ( <b>I-10a</b> )	2.077(2)	2.2197(5)	1.603(2)	1.851(2)	1.806(2)
pMe-Bz ( <b>I-10b</b> )	2.065(2)	2.2268(6)	1.603(2)	1.845(2)	1.802(2)
Ph ( <b>I-10c</b> )	2.076(2)	2.2135(6)	1.619(2)	1.842(2)	1.800(2)
nBu ( <b>I-10d</b> )	2.069(2)	2.209(1)	1.603(3)	1.842(4)	1.801(4)
$\alpha$ -(+)-MeBz ( <b>I-10e</b> )	2.094(2)	2.2425(6)	1.601(2)	1.834(2)	1.805(3)
H <sub>2</sub> NCO-C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> <sup>a</sup>	2.0798(24)	2.2248(9)	1.6029(24)	1.834(3)	1.795(3)
H <sup>b</sup>	2.021(2)	2.224(2)	1.599(6)	1.842(7)	1.805(7)

**Tableau 1- 2 :** Distances Pd-N, Pd-P, P-N, P<sup>III</sup>-C et P<sup>V</sup>-C en Å dans la série de complexe (P~NR)PdCl : R= pMeO-Bn (**I-10a**) ; pMe-Bn (**I-10b**) ; Ph (**I-10c**) ; nBu (**I-10d**) ;  $\alpha$ -(+)-MeBn(**I-10e**) ; <sup>a</sup> : H<sub>2</sub>NCO-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub> ; <sup>16b</sup> : H<sup>17</sup>

On constate globalement que les paramètres de liaison retenus dans le **Tableau 1- 2** varient peu ou pas avec la nature du substituant sur l'azote de l'iminophosphorane. C'est pourquoi, dans la suite du travail nous nous focaliserons sur un ligand, par exemple **I-3a**.

Les distances Pd-Cl dans la structure de **I-10e** sont de 2.3265(6) Å et 2.3687(7) Å respectivement en trans de l'azote et du phosphore. L'influence trans de l'iminophosphorane est un peu plus faible que celle de la phosphine.

De manière analogue, il est possible de préparer le complexe de platine **I-11e** incorporant un ligand bidenté P~N. Celui-ci est isolé par filtration sous forme de cristaux jaunes et se caractérise en RMN  $^{31}\text{P}$  par un couplage des deux atomes de phosphores avec le noyau de platine  $^{195}\text{Pt}$  (abondance naturelle 33.8%, spin nucléaire  $\frac{1}{2}$ ). L'amplitude du couplage de la phosphine coordonnée au platine est  $^1J_{\text{Pt-P}} = 3845 \text{ Hz}$ , tout à fait comparable à celui observé sur des complexes de platines analogues décrits par Balakrishna en 2001 (voir Schéma 1- 14).<sup>18</sup>



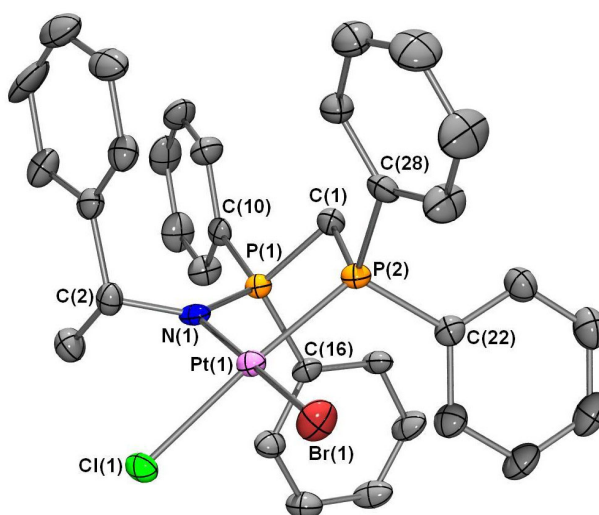
$\text{R}=\text{SiMe}_3$ ;  $^1J_{\text{PPt}} = 3900 \text{ Hz}$ ;  $^2J_{\text{PPt}} = 115 \text{ Hz}$

$\text{R}=\text{H}$ ;  $^1J_{\text{PPt}} = 4092 \text{ Hz}$ ;  $^2J_{\text{PPt}} = 92 \text{ Hz}$

Schéma 1- 14

L'existence d'un couplage  $^2J_{\text{Pt-P}} = 275 \text{ Hz}$  entre le phosphore de la fonction iminophosphorane et le noyau platine nous permet de conclure à la coordination du bras iminophosphorane au platine. En revanche, l'amplitude du couplage  $^2J_{\text{Pt-P}}$  est nettement plus élevée pour **I-11e** que pour la structure rapportée par Balakrishna.

Une étude par diffraction des RX sur les monocristaux de **I-11e** vient confirmer la coordination du ligand de façon bidente (voir Figure 1- 3).



**Figure 1- 3 :** vue ortep d'une molécule de **I-11e**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : Pt(1)-N(1) 2.090(4) ; Pt(1)-P(2) 2.203(1) ; Pt(1)-Cl(1) 2.364(1) ; Pt(1)-Br(1) 2.4400(6) ; P(1)-N(1) 1.599(4) ; P(1)-C(16) 1.789(6) ; P(1)-C(10) 1.803(5) ; P(1)-C(1) 1.815(5) ; P(2)-C(22) 1.801(6) ; P(2)-C(28) 1.829(6) ; P(2)-C(1) 1.842(5) ; N(1)-C(2) 1.458(8) ; N(1)-Pt(1)-P(2) 89.9(1) ; N(1)-Pt(1)-Cl(1) 89.8(1) ; P(2)-Pt(1)-Cl(1) 175.28(5) ; N(1)-Pt(1)-Br(1) 175.8(2) ; P(2)-Pt(1)-Br(1) 91.29(4) ; Cl(1)-Pt(1)-Br(1) 89.35(4) ; P(1)-C(1)-P(2) 104.6(3) ; N(1)-P(1)-C(16) 111.5(3) ; N(1)-P(1)-C(10) 114.3(2) ; C(16)-P(1)-C(10) 107.0(3) ; N(1)-P(1)-C(1) 107.8(3) ; C(16)-P(1)-C(1) 107.4(3) ; C(10)-P(1)-C(1) 108.6(3) ; C(22)-P(2)-C(28) 105.8(3) ; C(22)-P(2)-C(1) 104.3(2) ; C(28)-P(2)-C(1) 106.2(3) ; C(2)-N(1)-P(1) 130.0(3).

On voit sur la structure que l'halogène en trans de l'azote est un brome résultant de la métathèse Cl/Br lors de l'étape de coordination en présence de sel LiBr. Ces derniers proviennent de la déprotonation du sel de bromure d'aminophosphonium. Nous avons refait la même réaction de coordination en partant du sel de chlorure d'aminophosphonium et on obtient proprement le complexe de dichloroplatine mais nous n'avons malheureusement pas pu obtenir de cristaux exploitables pour une étude par diffraction des RX.

Enfin nous avons synthétisé de la même manière le complexe de nickel (II) en partant du sel de bromure d'aminophosphonium.

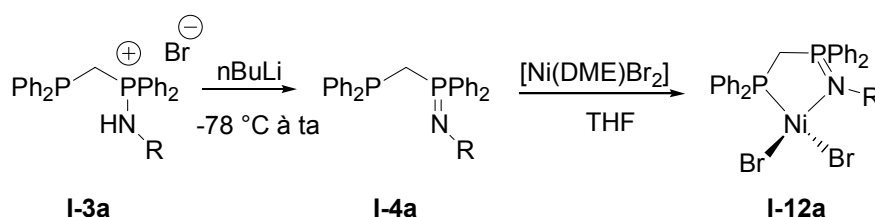
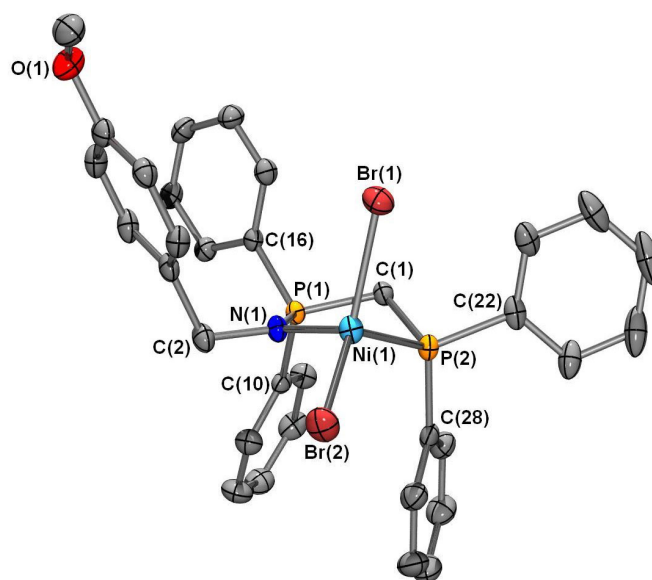


Schéma 1- 15

On isole **I-12a** avec un rendement de 96% sous la forme d'un solide bleu intense, silencieux en RMN  $^{31}\text{P}$ . La couleur intense ainsi que l'absence de signal en RMN sont la signature d'un complexe de nickel  $d^8$  paramagnétique et laissent donc penser que la géométrie autour du nickel est tétraédrique. Des monocristaux de **I-12a** ont été obtenus par diffusion de THF dans une solution de **I-12a** dans le dichlorométhane et confirment la géométrie tétraédrique du nickel (**Figure 1- 4**).



**Figure 1- 4 :** vue ortep d'une molécule de **I-12a**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : Br(1)-Ni(1) 2.3743(5) ; Br(2)-Ni(1) 2.3545(4) ; Ni(1)-N(1) 1.987(2) ; Ni(1)-P(2) 2.3010(7) ; P(1)-N(1) 1.596(2) ; P(1)-C(10) 1.802(2) ; P(1)-C(16) 1.807(3) ; P(1)-C(1) 1.809(2) ; P(2)-C(28) 1.810(3) ; P(2)-C(22) 1.825(3) ; P(2)-C(1) 1.838(3) ; N(1)-C(2) 1.488(3) ; N(1)-Ni(1)-P(2) 88.35(6) ; N(1)-Ni(1)-Br(2) 108.68(6) ; P(2)-Ni(1)-Br(2) 123.83(2) ; N(1)-Ni(1)-Br(1) 106.44(7) ; P(2)-Ni(1)-Br(1) 98.21(2) ; Br(2)-Ni(1)-Br(1) 124.71(2) ; C(2)-N(1)-P(1) 119.3(2).

### III-1-2- Complexe (P~N)Pd(allyl)

Visant l'utilisation de nos ligands en substitution nucléophile allylique, nous avons synthétisé le complexe de palladium allyl correspondant (voir Schéma 1- 16).

L'addition du précurseur  $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$  sur une solution de ligand iminophosphorane **I-4a** dans le THF, donne une solution légèrement jaunâtre et un solide blanc précipite après 15 minutes d'agitation. L'analyse du surnageant par RMN  $^{31}\text{P}$  ne donne aucun signal exploitable. Nous avons alors isolé le solide par filtration sous atmosphère inerte et les caractérisations RMN ont été menées dans le chloroforme-d.

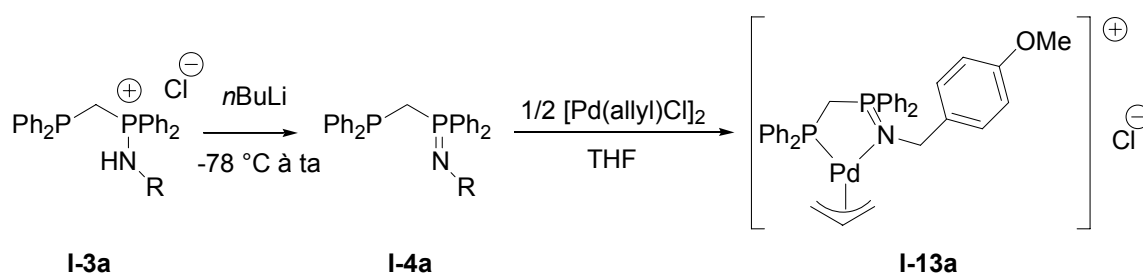


Schéma 1- 16

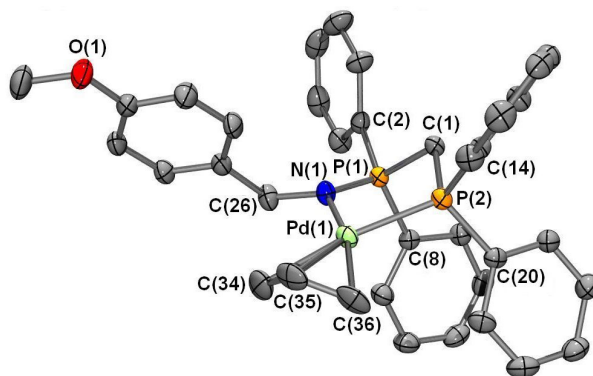
En RMN  $^{31}\text{P}$ , le complexe **I-13a** est caractérisé par deux doublets à 20.8 et 49.2 ppm attribué respectivement à la phosphine et à l'iminophosphorane. Le groupement iminophosphorane étant déblindé d'environ 50 ppm par rapport au ligand libre, on peut conclure à la coordination du bras iminophosphorane sur le palladium. Ceci est assez surprenant car d'une part il est souvent nécessaire d'ajouter un abstracteur d'halogènes (tel que  $\text{AgY}$ ,  $\text{TiY}$  ;  $\text{Y}=\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6\ldots$ ) pour forcer la coordination bidentate sur le palladium  $\eta^3$ -allyl et d'autre part les iminophosphoranes sont connus pour être aisément échangés par d'autres ligands, notamment sur les métaux riches.

L'échange de l'ion chlorure par du bromure que nous avons effectué ne modifie en rien les spectres, ce qui laisse penser que le complexe **I-13a** est cationique (chlorure non coordonné au palladium) avec par conséquent l'allyle coordonné  $\eta^3$ .

En RMN  $^1\text{H}$ , les protons méthyléniques  $\text{PCH}_2\text{P}$  apparaissent sous forme de pseudo triplet ( $^2J_{\text{HP}}=9.8$  Hz) à 4.23 ppm, ie plus déblindé d'environ 1 ppm par rapport au ligand libre. Les protons du ligand allyle se décomposent en quatre signaux élargis à 5.52 (CH central), 4.12 (1H,  $\text{CH}_2$  trans P), 3.17 (2H,  $\text{CH}_2$  cis P) et 3.21 (1H,  $\text{CH}_2$  trans P). Les déplacements chimiques des protons allyles sont en accord avec ceux d'autres complexes  $\eta^3$ -allyl de palladium décrits dans la littérature.<sup>19-21</sup>

Des cristaux de **I-13a** ont été obtenus (après une nuit) par diffusion de THF dans une solution de **I-13a** dans le dichlorométhane à température ambiante (voir Figure 1- 5).





**Figure 1- 5 :** vue ortep d'une molécule de **I-13a**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Un seul isomère a été représenté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : Pd(1)-N(1) 2.101(2); Pd(1)-C(36) 2.153(7); Pd(1)-C(35) 2.159(3); Pd(1)-C(34) 2.194(3); Pd(1)-P(2) 2.2831(6); P(1)-N(1) 1.607(2); P(1)-C(2) 1.796(2); P(1)-C(1) 1.797(2); P(1)-C(8) 1.802(2); P(2)-C(20) 1.819(2); P(2)-C(14) 1.821(2); P(2)-C(1) 1.837(2); N(1)-C(26) 1.464(3); C(36)-Pd(1)-C(34) 67.1(2); N(1)-Pd(1)-P(2) 88.09(5); P(1)-C(1)-P(2) 106.2(1); C(26)-N(1)-P(1) 120.3(2); C(34)-C(35)-C(36) 120.8(4); N(1)-Pd(1)-C(36) 166.9(2); C(34)-Pd(1)-P(2) 170.40(8).

La structure confirme sans ambiguïté la coordination  $\eta^3$  du ligand allyle et le caractère cationique du complexe **I-13a**. La coordination de mixtes P~N sur un fragment palladium allyle entraîne très souvent une différenciation très nette des carbones terminaux de l'allyle, qui se traduit par l'allongement de la liaison Pd-C en trans du phosphore par rapport à celle en trans de l'azote ( $\Delta(\text{Pd-C}) \approx 0.1\text{--}0.2$  Å).<sup>22,23</sup> Cette différenciation est à l'origine de la très bonne régiosélectivité observée dans la substitution nucléophile allylique catalysée par les complexes palladium allyle incorporant les ligands de Pfaltz.<sup>5,7</sup>

Dans notre cas, les longueurs des liaisons Pd(1)-C(34) et Pd(1)-C(36) sont très proches ( $\Delta(\text{Pd-C}) \approx 0.04$  Å) traduisant des influences trans comparables de l'imino-phosphorane et de la phosphine.

### III-1-3- Complexe $[(P\sim N)_2Pt]^{2+}, 2Cl^-$

Pour clôturer cette première partie concernant la coordination des ligands P~N dérivés de la DPPM aux métaux du groupe 10, nous verrons qu'il est possible d'accéder aux complexes de platines dicationiques sans utiliser d'abstracteur d'halogènes.

Nous avons vu dans le paragraphe **III-1-1-** que le mélange stoechiométrique de ligand **I-4e** avec le précurseur  $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$  donne un complexe du type  $(P\sim N)\text{PtX}_2$  caractérisé en RMN  $^{31}\text{P}$  par deux doublets (plus les satellites du platine) à -5.3 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 24$  Hz,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3845$  Hz) et 46.0 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 24$  Hz,  $^2J_{\text{P-Pt}} = 275$  Hz). La même réaction avec le ligand **I-4c** (portant un phényle sur l'azote) donne en RMN  $^{31}\text{P}$  deux triplets (plus les satellites du platines) à 10.0 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 12$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 3433$  Hz) et 46.0 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 12$  Hz,  $^2J_{\text{Pt-P}} = 198$  Hz). La RMN  $^1\text{H}$  du brut réactionnel **I-14c** montre qu'il reste un demi équivalent du précurseur de platine  $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$  n'ayant pas réagi. Ceci laisse penser que le nouveau complexe formé correspond à un rapport ligand/métal de 2/1. De façon prévisible pour une stoechiométrie 2/1, le complexe **I-14c** a été isolé avec un rendement de 45% par lavage au THF.



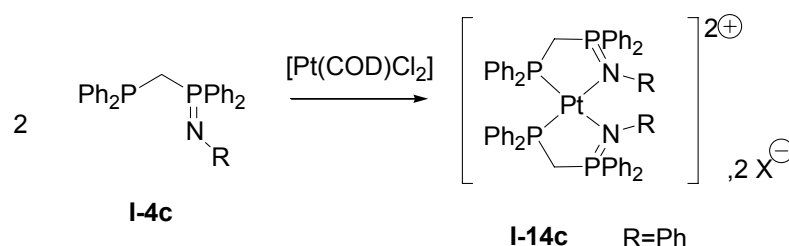
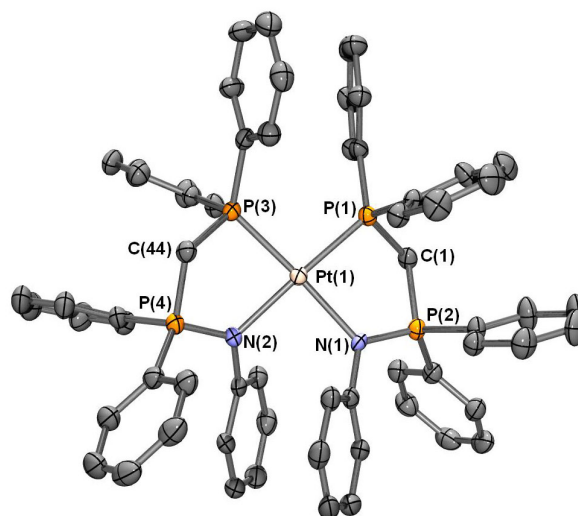


Schéma 1- 17

Afin de confirmer ce fait, nous avons mis à réagir deux équivalents de ligands **I-4c** avec un équivalent de  $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ . Nous obtenons alors le même spectre en RMN  $^{31}\text{P}$  que précédemment et le complexe **I-14c** est isolé cette fois-ci avec un rendement de 91% après filtration. En RMN  $^1\text{H}$ , les protons méthyléniques apparaissent à 4.87 ppm sous forme de singulet large et sont plus déblindés de 1.7 ppm par rapport au complexe dichloroplatine **I-11e**. L'ajout de sels de bromure de lithium à une solution **I-14c** dans le dichlorométhane ne donne pas de nouveau signaux en RMN, ce qui nous permet de conclure que le complexe de platine est dicationique.

Des monocristaux de **I-14c** ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution de **I-14c** dans le dichlorométhane. Leur étude par diffraction des RX nous a permis de conclure définitivement sur la structure du complexe de platine dicationique où les ligands sont en cis (voir **Figure 1- 6**).



**Figure 1- 6 :** vue ortep d'une molécule de **I-14c**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Un seul isomère a été représenté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : Pt(1)-N(1) 2.135(2); Pt(1)-N(2) 2.118(2); Pt(1)-P(1) 2.2191(7); Pt(1)-P(3) 2.2251(8); P(2)-N(1) 1.614(2); P(4)-N(2) 1.616(3); P(1)-C(1) 1.834(3); P(2)-C(1) 1.808(3); P(3)-C(44) 1.837(3); P(4)-C(44) 1.799(3); N(1)-Pt(1)-N(2) 92.9(1); N(1)-Pt(1)-P(1) 84.55(7); N(1)-Pt(1)-P(3) 83.47(7); P(1)-Pt(1)-P(3) 99.75(3); N(1)-P(2)-C(1) 103.2(1); N(2)-P(4)-C(44) 103.1(1); Pt(1)-N(1)-P(2) 121.5(1); Pt(1)-N(2)-P(4) 121.8(1); C(1)-P(1)-Pt(1) 101.8(1); C(44)-P(3)-Pt(1) 100.9(1); P(1)-C(1)-P(2) 107.6(3); P(3)-C(44)-P(4) 107.2(2).

Le platine se trouve au centre d'un arrangement plan carré où deux ligands P~N sont coordonnés de façon bidente et en positions relatives cis. Les distances métal-azote et métal-phosphore sont semblables à celles mesurées sur la structure **I-11e**. En revanche, il nous semble important de

noter que les phényles portés par les azotes se font face et sont distants en moyenne de 3.40 Å. Cet écart entre les phényles et leur arrangement parallèle décalé est en faveur d'une interaction attractive de type  $\pi$ - $\pi$ . <sup>24</sup>Ce  $\pi$ -stacking est probablement à l'origine de la formation immédiate du complexe incorporant deux ligands quel que soit les proportions stoechiométriques et peut en partie expliquer l'obtention du seul isomère cis du complexe dicationique **I-14c**.

Pour vérifier le rôle joué par le groupement phényle porté par l'azote, nous avons entrepris de faire réagir 2 équivalents du ligand **I-4a** portant un groupe aliphatique sur l'azote avec un équivalent de précurseur de platine (Schéma 1- 18). Par la même analyse que précédemment, la RMN nous permet de conclure à la formation du complexe **I-14a** dicationique correspondant.

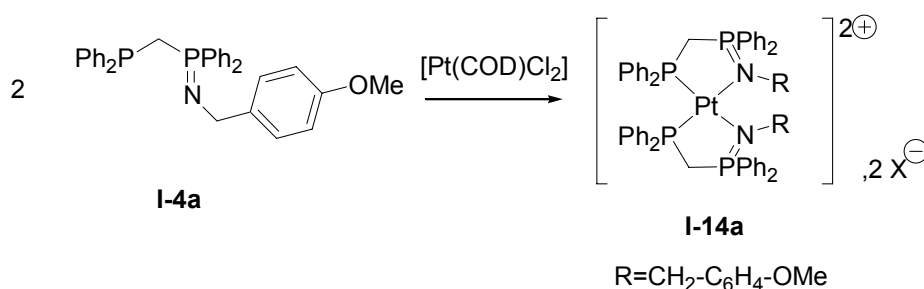


Schéma 1- 18

A ce stade de notre étude, on peut tirer un certain nombre de conclusions :

- ✎ Pour les iminophosphoranes substitués par des groupements non aromatiques, il est possible selon le rapport Pt/ligand choisi, d'obtenir tantôt les complexes dichloroplatine (**I-11**), tantôt le dicationique (**I-14**).
- ✎ Les ligands mixtes ayant un noyau aromatique sur l'azote forment exclusivement le complexe dicationique de platine résultant de la coordination de deux ligands et ce quel que soit le rapport Pt/ligand choisi.
- ✎ Les ligands P~N dont nous disposons s'avèrent être de suffisamment bons ligands du platine pour déplacer deux ions halogénures de la sphère de coordination du métal.

### III-2- Groupe 9 :

Dans la perspective d'étudier les applications de nos ligands mixtes P~N en catalyse, nous nous sommes tournés vers les métaux du groupe 9 très exploités dans les transformations catalytiques (hydroformylation, hydrogénation, cycloaddition, activation C-H, etc). En particulier, la coordination au rhodium (+I) et à l'iridium (+I) a été effectuée par ajout d'une quantité stoechiométrique de précurseur métallique  $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  à une solution du ligand **I-4a** dans le THF.

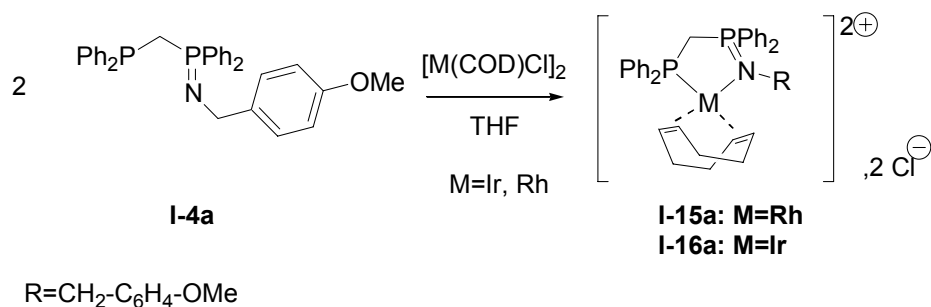


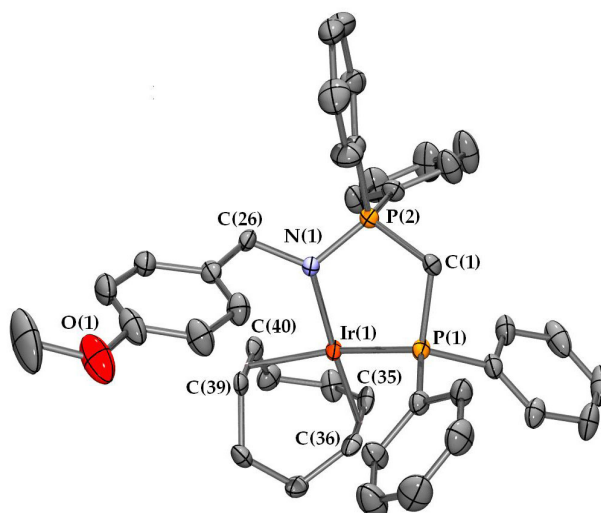
Schéma 1- 19

Le complexe de rhodium **I-15a** analysé par RMN  $^{31}\text{P}$  révèle deux sets de doublets de doublets à 30.6 ppm ( $^2J_{\text{PP}}=41$  Hz ;  $J_{\text{PRh}}= 155$  Hz) et 56.4 ppm ( $^2J_{\text{PP}}=41$  Hz ;  $J_{\text{PRh}}= 7$  Hz). Les déplacements chimiques des deux phosphores sont très clairement déplacés vers les bas champs d'au moins 50 ppm comparés aux ligand libre. La multiplicité des signaux découle du couplage de chaque phosphore avec un autre phosphore et avec un noyau rhodium  $^{103}\text{Rh}$  (abondance naturelle 100%, spin  $I=1/2$ ). La constante de couplage  $J_{\text{PRh}}$  de 155 Hz correspond à un couplage entre des noyaux rhodium et phosphore distants d'une liaison, ce qui nous permet d'attribuer le signal à 30.6 ppm à la phosphine coordonné. La deuxième constante de couplage  $J_{\text{PRh}}$  de 7 Hz nettement plus faible que la précédente, nous permet d'affirmer avec certitude que l'iminophosphorane résonant à 56.4 ppm est bien coordonné au rhodium. Pour appuyer cette conclusion, la RMN à 2 dimensions  $^1\text{H}/^{31}\text{P}$  montre une corrélation entre le phosphore à 56.4 ppm et les protons résonant à 3.66 et 4.08 ppm attribués respectivement aux protons méthyléniques  $\text{PCH}_2\text{P}$  et aux protons benzyliques  $\text{CH}_2\text{N}$  du ligand. Finalement, dans le complexe **I-15a**, le ligand  $\text{P}\sim\text{N}$  se coordine de façon bidente au rhodium sans nécessiter d'abstracteur d'halogène.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **I-15a** exhibe à côté des signaux du ligand  $\text{P}\sim\text{N}$  coordonné, deux signaux larges à 2.00 et 2.25 ppm correspondant aux protons aliphatiques du cyclooctadiène (COD) coordonné au rhodium et deux multiplets à 3.08 et 5.35 ppm provenant des protons vinyliques du COD. Par ailleurs, l'échange de l'ion chlorure par un bromure ne modifie en rien les spectres du complexe **I-15a** attestant de la nature cationique de ce complexe.

La coordination à l'iridium est mise en évidence en premier lieu par RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Le spectre présente deux doublets à 16.7 et 65.7 ppm ( $^2J_{\text{PP}}= 32$  Hz) attribués respectivement à la phosphine et à l'iminophosphorane en s'appuyant sur les corrélations à 2 dimensions  $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ . Par ailleurs, le cyclooctadiène coordonné à l'iridium de façon bidente s'identifie en RMN  $^1\text{H}$  par des signaux d'une part à 1.95 et 2.23 ppm correspondant aux 8 protons aliphatiques et d'autre part à 2.78 et 5.09 ppm pour les protons vinyliques.

L'analyse par diffraction des RX a été réalisée sur des monocristaux du complexe **I-16a** cristallisé par diffusion hexanes/dichlorométhane (une molécule est représentée à la **Figure 1- 7**).



**Figure 1- 7 :** vue ortep d'une molécule de **I-16a**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : Ir(1)-N(1) 2.083(3) ; Ir(1)-P(1) 2.268(1) ; Ir(1)-C(35) 2.121(4) ; Ir(1)-C(36) 2.138(4) ; Ir(1)-C(39) 2.200(4) ; Ir(1)-C(40) 2.261(4) ; P(1)-C(1) 1.845(4) ; P(2)-C(1) 1.797(4) ; P(2)-N(1) 1.615(3) ; N(1)-C(26) 1.483(5) ; C(39)-C(40) 1.389(6) ; C(35)-C(36) 1.414(6) ; C(26)-N(1)-P(2) 120.2(2) ; C(26)-N(1)-Ir(1) 125.6(2) ; P(2)-N(1)-Ir(1) 111.1(2) ; P(2)-C(1)-P(1) 105.7(2) ; N(1)-Ir(1)-P(1) 85.1(1).

Comme le laissait supposer les spectres RMN, le complexe **I-16a** est cationique avec un arrangement plan carré autour de l'atome d'iridium. Les longueurs de liaisons C(35)-C(36) (1.414(6) Å) et C(39)-C(40) (1.389(6)Å) du ligand cyclooctadiène coordonné sont assez semblables traduisant d'une part une différenciation minimale des positions en trans de l'azote et du phosphore et d'autre part une rétrodonation assez faible de l'iridium vers les alcènes coordonnés.

### III-3- Groupe 8 : Ruthénium

Pour compléter cette étude, nous avons exploré les propriétés de coordination des ligands P~N bidente et tridente vis-à-vis du ruthénium (II) dans le but de tester l'activité des complexes obtenus dans la catalyse d'hydrogénation de cétones dont les résultats seront présentés au chapitre 3.

Nous avons choisi d'une part un ligand représentatif de chaque classe : **I-4a** pour les bidentes et **I-5** pour les tridentes et d'autre part RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> comme précurseur de ruthénium (II).

Le ligand **I-4a** dans le THF réagit avec un équivalent de RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> pour donner une solution vert intense. Le brut réactionnel analysé par RMN <sup>31</sup>P montre la disparition complète du ligand et l'apparition d'une part d'un singulet à -5ppm correspondant au PPh<sub>3</sub> libéré et d'autre part de trois signaux doublet de doublet (système AMX représenté sur la **Figure 1- 8** (a)).

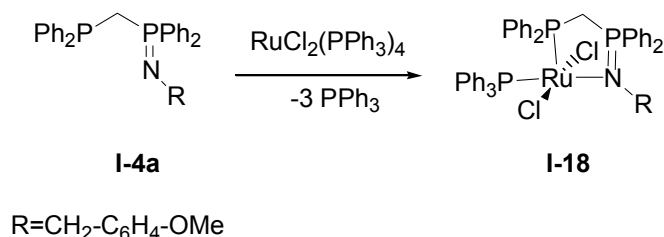


Schéma 1- 20

D'après la RMN, le nouveau complexe de ruthénium **I-18** incorpore trois groupements phosphorés : deux correspondent au ligand bidenté **I-4a** et le dernier est donc un  $\text{PPh}_3$ .

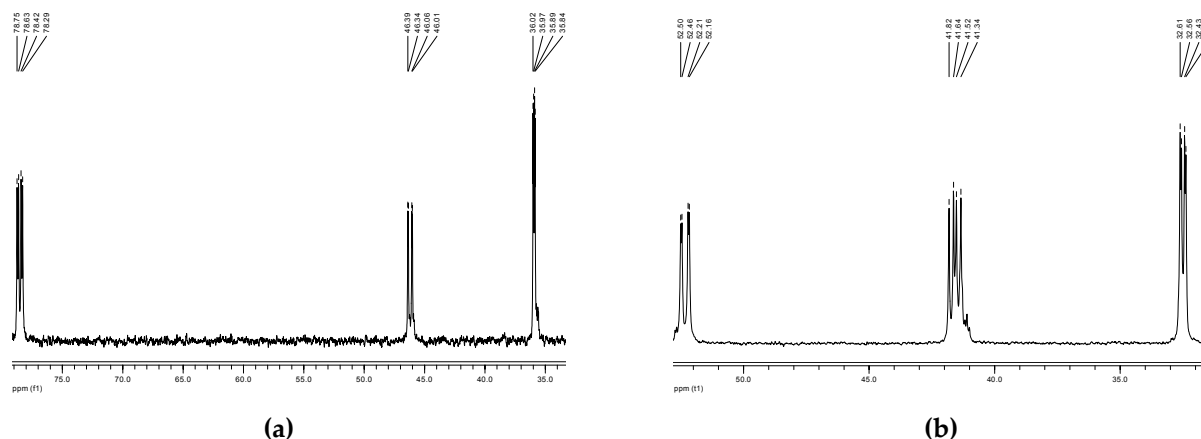


Figure 1- 8 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des complexes de ruthénium **I-18** (a) et **I-19** (b) dans le  $\text{THF-d}_8$ .

Il s'agit vraisemblablement d'un complexe à 16 électrons sauf s'il s'organise en dimère chlore pontant qui est un arrangement fréquemment retrouvé avec les complexes de ruthénium  $\text{ML}_5$ . Nous n'avons pas pu conclure, en se basant sur les données RMN, sur la nature monomérique ou dimérique de ce complexe.

La même réaction de complexation avec le ligand tridenté **I-5** donne après quelques minutes une solution marron foncé caractérisée en RMN  $^{31}\text{P}$  par la disparition des signaux correspondants au ligand et l'apparition d'un signal dû à  $\text{PPh}_3$  libre ainsi qu'un ensemble de 3 signaux associés à un système AMX à 32.4, 41.5 et 52.3 ppm (cf Figure 1- 8 (b)).

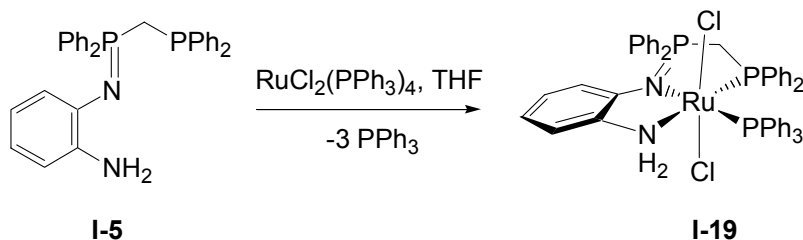


Schéma 1- 21

Etant donnés les déplacements chimiques en RMN  $^{31}\text{P}$ , le ligand est coordonné par la phosphine et l'imino-phosphorane et un  $\text{PPh}_3$  vient compléter la sphère de coordination du ruthénium. Les données RMN relatifs aux protons amino pour le complexe **I-19** et aux protons benzyliques (portés par l'azote imino-phosphorane) pour le complexe **I-18** nous seront d'une aide précieuse

pour la caractérisation structurale des complexes obtenus. Les quelques déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  qui nous ont semblés pertinents sont donnés dans le **Tableau 1- 3**.

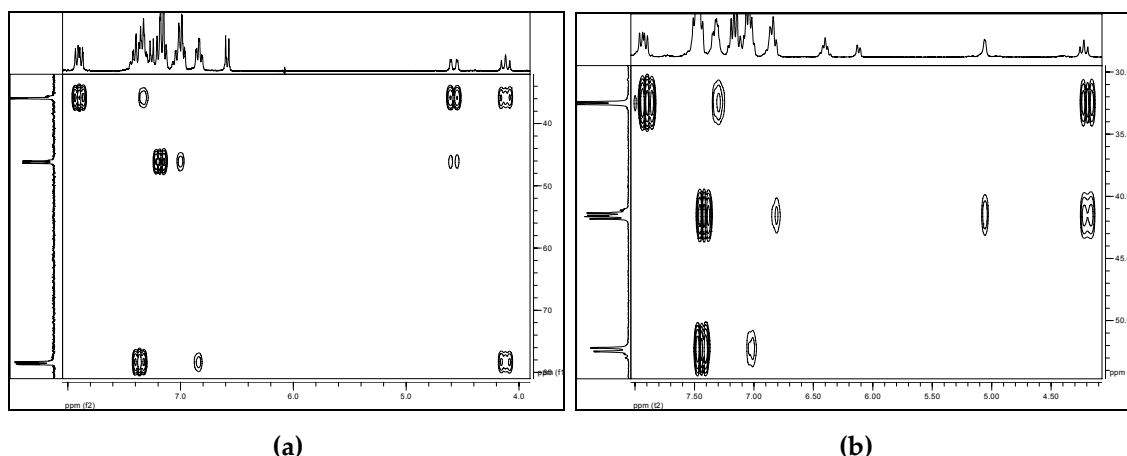
	RMN $^{31}\text{P}$ (en ppm)			RMN $^1\text{H}$ (en ppm)		
	$\text{PPh}_2$	$\text{PPh}_3$	$\text{P}=\text{N}$	$\text{PCH}_2\text{P}$	$\text{CH}_2\text{N}$	$\text{NH}_2$
<b>I-18</b>	78.5 (dd, $^2J_{\text{PP}}=15\text{Hz}$ ; $^2J_{\text{PP}}=41\text{Hz}$ )	46.2 (dd, $^3J_{\text{PP}}=6\text{Hz}$ ; $^2J_{\text{PP}}=41\text{Hz}$ )	35.9 (dd, $^3J_{\text{PP}}=6\text{Hz}$ ; $^2J_{\text{PP}}=15\text{Hz}$ )	4.12 (pt, $^2J_{\text{HP}}=11\text{Hz}$ )	4.75 (dd, $^3J_{\text{HP}}=16.8\text{Hz}$ ; $^3J_{\text{HP}}=3.4\text{Hz}$ )	--
<b>I-19</b>	41.5 (dd, $^2J_{\text{PP}}=22\text{Hz}$ ; $^2J_{\text{PP}}=36\text{Hz}$ )	52.3 (dd, $^3J_{\text{PP}}=6\text{Hz}$ ; $^2J_{\text{PP}}=36\text{Hz}$ )	32.4 (dd, $^2J_{\text{PP}}=22\text{Hz}$ ; $^3J_{\text{PP}}=6\text{Hz}$ )	4.22 (pt, $^2J_{\text{HP}}=10\text{Hz}$ )	--	5.10 (s large)

**Tableau 1- 3 :** Données RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  ( $\text{THF}-d^8$ ) pour les complexes de ruthénium **I-18** et **I-19**.

En tout premier lieu, il convient de noter que les protons amino dans le complexe **I-19** résonnent en RMN  $^1\text{H}$  à 5.10 ppm c'est-à-dire plus déblindés de 0.9 ppm par rapport au ligand **I-5** libre. On peut donc conclure à la coordination du groupement amino sur le ruthénium (II).

Le complexe **I-18** présente en RMN  $^1\text{H}$  un signal de type doublet de doublet à 4.75 ppm correspondant aux protons benzyliques du groupement iminophosphorane. Ce même signal se simplifie en singulet lorsqu'on découple les noyaux proton et phosphore. Par conséquent, ces protons benzyliques sont couplés à deux phosphores magnétiquement inéquivalents.

Il nous reste à attribuer précisément les déplacements en RMN  $^{31}\text{P}$  à chaque groupement phosphoré. Pour cela nous exploiterons les corrélations à 2D entre les noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (données à la **Figure 1- 9**) plus précisément celles impliquant les groupements  $\text{PCH}_2\text{P}$ ,  $\text{CH}_2$  benzylique et amino  $\text{NH}_2$ .



**Figure 1- 9 :** RMN à 2 dimensions Hetcor : corrélations  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  pour le complexe **I-18** (a) et **I-19** (b).

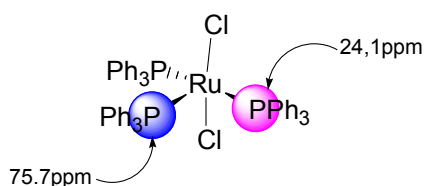
Les corrélations entre  $\text{PCH}_2\text{P}$  et les signaux des phosphores nous permettent d'attribuer pour le complexe **I-18** les dd à 78.5 et 35.9 ppm aux groupements phosphorés du ligand bidente et pour le complexe **I-19**, les dd à 41.5 et 32.4 ppm aux groupements phosphorés du ligand tridente. La

triphénylphosphine se caractérise donc par un déplacement à 46.2 et 52.3 ppm pour les complexes **I-18** et **I-19** respectivement.

Par ailleurs, il existe pour le complexe **I-18** des corrélations, entre le CH<sub>2</sub> benzylique (également confirmés par un dd en RMN <sup>1</sup>H) avec d'une part l'iminophosphorane et avec la phosphine PPh<sub>3</sub> d'autre part. Par conséquent, les doublets de doublets à 78.5, 46.2 et 35.9 ppm caractérisants le complexe **I-18** en RMN <sup>31</sup>P correspondent aux groupements PPh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub> et P=N respectivement.

Enfin, on peut noter pour le complexe **I-19** une corrélation entre le NH<sub>2</sub> et le phosphore à 41.5 ppm. Cette corrélation est de type <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> s'il s'agit du phosphore PPh<sub>2</sub> ou du type <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> s'il s'agit du phosphore P=N. En tenant compte de ces deux observations, on peut raisonnablement proposer que le déplacement à 41.5 ppm correspond à la phosphine PPh<sub>2</sub>. Tous ces éléments concernant le complexe **I-19** nous conduisent à attribuer les doublets de doublets à 52.3, 41.5 et 32.4 ppm aux groupements PPh<sub>3</sub>, PPh<sub>2</sub> et P=N respectivement.

Les déplacements de chaque type de phosphore dans les complexes **I-18** et **I-19** ayant été attribués, on peut constater des différences très significatives pour certains de ces déplacements. En effet, l'iminophosphorane et la phosphine PPh<sub>3</sub> présentent des déplacements tout à fait comparables dans les deux complexes, au contraire de la phosphine PPh<sub>2</sub> qui voit son déplacement diminuer de quasiment 40 ppm quand on passe du complexe **I-18** à **I-19**. De plus, les phosphines du type PPh<sub>2</sub>R (R=Et, Ph...) coordonnées au ruthénium (II) résonnent dans la majorité des cas entre 40 et 55 ppm. On peut donc légitimement s'interroger sur le déplacement anormalement élevé pour la phosphine PPh<sub>2</sub> dans le complexe **I-18**. Ceci n'est pas sans rappeler le complexe précurseur RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> qui apparaît en RMN <sup>31</sup>P à température ambiante sous forme de bande large autour de 41 ppm bien qu'il possède deux phosphores magnétiquement non équivalents. Ce même composé étudié en RMN <sup>31</sup>P à -97.5°C présente un doublet à 24.1 ppm et un triplet à 75.7 ppm attribués respectivement aux deux phosphines occupant des positions équatoriales et à la phosphine en position axiale terminale comme illustré sur **Schéma 1- 22**.<sup>25,26</sup>



**Schéma 1- 22** : Déplacements chimiques en RMN <sup>31</sup>P à -97.5°C du complexe RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.<sup>25</sup>

Par conséquent, le déplacement chimique mesuré en RMN <sup>31</sup>P pour la phosphine PPh<sub>2</sub> est cohérent si on admet qu'elle occupe dans le complexe **I-18** une position terminale avec aucun ligand en trans. De plus, l'amplitude des constantes de couplages <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> n'excédant pas quelques dizaines de hertz, on peut conclure que les phosphines PPh<sub>2</sub> et PPh<sub>3</sub> sont en cis l'une par rapport à l'autre. Finalement, en s'appuyant sur toutes ces données RMN, nous pouvons d'ores et déjà proposer une structure pour le complexe **I-18** (voir Schéma 1- 23).

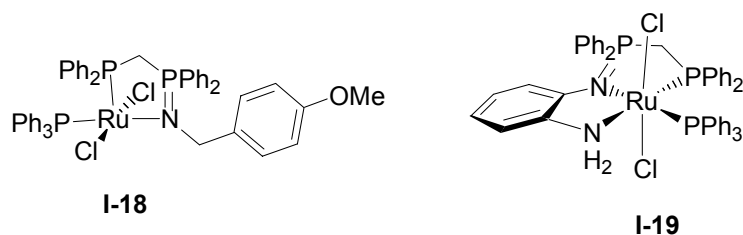
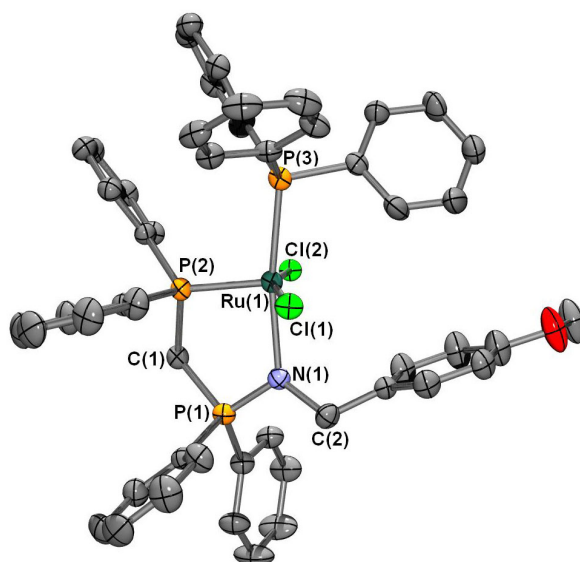


Schéma 1- 23

En ce qui concerne le complexe **I-19** incorporant le ligand tridentate, étant donné les contraintes géométriques du ligand, celui-ci occupera nécessairement un seul et même plan. La constante de couplage  $^2J_{PP}$  vaut 36 Hz, ce qui traduit des positions relatives cis pour les phosphines  $PPh_2$  et  $PPh_3$  et nous permet de conclure que la seule structure possible pour ce complexe est celle donnée au Schéma 1- 23.

Les complexes **I-18** et **I-19** ont pu être cristallisés par diffusion éther diéthylique/THF et hexanes/dichlorométhane respectivement. Les monocristaux verts émeraude de **I-18** et marrons de **I-19** ont été étudiés par diffraction des RX et une vue d'une molécule de chaque complexe est donnée en **Figure 1- 10** et **Figure 1- 11**.

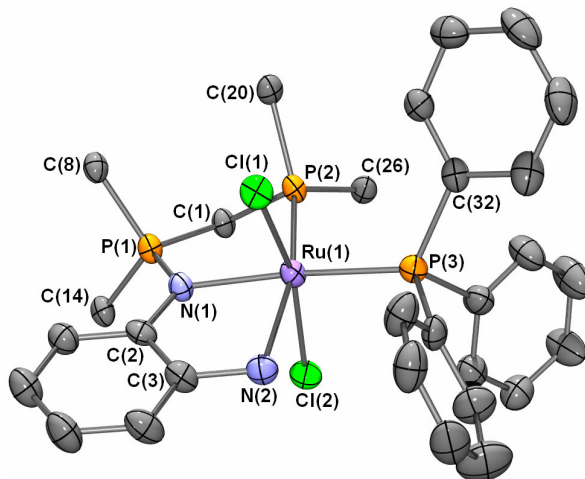


**Figure 1- 10** : vue orpèdre d'une molécule de **I-18**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : Ru(1)-N(1) 2.154(2) ; Ru(1)-P(2) 2.1675(8) ; Ru(1)-P(3) 2.2782(7) ; Ru(1)-Cl(1) 2.3995(6) ; Ru(1)-Cl(2) 2.4121(6) ; P(1)-N(1) 1.591(3) ; P(1)-C(1) 1.797(3) ; P(1)-C(16) 1.804(3) ; P(1)-C(10) 1.808(3) ; P(2)-C(22) 1.842(3) ; P(2)-C(28) 1.843(3) ; P(2)-C(1) 1.852(3) ; P(3)-C(34) 1.821(3) ; P(3)-C(46) 1.832(3) ; P(3)-C(40) 1.836(3) ; N(1)-C(2) 1.483(3) ; N(1)-Ru(1)-P(2) 88.66(7) ; N(1)-Ru(1)-P(3) 170.36(7) ; P(2)-Ru(1)-P(3) 100.97(3) ; N(1)-Ru(1)-Cl(1) 85.62(6) ; P(2)-Ru(1)-Cl(1) 108.73(3) ; P(3)-Ru(1)-Cl(1) 90.87(2) ; N(1)-Ru(1)-Cl(2) 86.90(6) ; P(2)-Ru(1)-Cl(2) 90.66(2) ; P(3)-Ru(1)-Cl(2) 93.30(2) ; Cl(1)-Ru(1)-Cl(2) 159.01(3) ; N(1)-P(1)-C(1) 105.5(1) ; P(1)-C(1)-P(2) 108.6(1) ; C(2)-N(1)-P(1) 117.2(2)

Le complexe **I-18** s'organise en pyramide à base carrée légèrement distordue, où les deux chlores, le bras iminophosphorane et la triphénylphosphine occupent la base. La phosphine  $PPh_2$  se situe bien en position terminale avec aucun ligand en position trans. Les deux phosphines de ce complexe se trouvent donc dans des environnements électroniques radicalement différents, ce



qui entraîne des écarts significatifs dans les distances Ru-P. En effet, la longueur de la liaison Ru(1)-P(2) est plus courte que la liaison Ru(1)-P(3) d'environ 0.1 Å. L'absence de ligand en trans de la phosphine P(2) permet de renforcer la liaison Ru(1)-P(2) entraînant ainsi un raccourcissement très net de la longueur de cette liaison.



**Figure 1- 11 :** vue ortep d'une molécule de **I-19**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : Ru(1)-N(1) 2.144(3); Ru(1)-N(2) 2.181(4); Ru(1)-P(2) 2.269(1); Ru(1)-P(3) 2.288(1); Ru(1)-Cl(1) 2.421(1); Ru(1)-Cl(2) 2.425(1); P(1)-N(1) 1.611(4); P(1)-C(1) 1.803(4); P(1)-C(8) 1.812(5); P(1)-C(14) 1.821(4); P(2)-C(26) 1.831(5); P(2)-C(20) 1.853(5); P(2)-C(1) 1.859(4); P(3)-C(32) 1.850(4); C(2)-C(3) 1.398(7); N(1)-Ru(1)-N(2) 77.5(1); N(1)-Ru(1)-P(2) 87.2(1); N(2)-Ru(1)-P(2) 164.1(1); N(1)-Ru(1)-P(3) 173.5(1); N(2)-Ru(1)-P(3) 96.0(1); P(2)-Ru(1)-P(3) 99.32(4); N(1)-Ru(1)-Cl(1) 87.0(1); N(2)-Ru(1)-Cl(1) 81.9(1); P(2)-Ru(1)-Cl(1) 101.89(4); P(3)-Ru(1)-Cl(1) 91.46(4); N(1)-Ru(1)-Cl(2) 84.1(1); N(2)-Ru(1)-Cl(2) 82.1(1); P(2)-Ru(1)-Cl(2) 92.00(4); P(3)-Ru(1)-Cl(2) 95.79(4); Cl(1)-Ru(1)-Cl(2) 163.10(4); N(1)-P(1)-C(1) 105.6(2); C(2)-N(1)-P(1) 125.6(3); C(44)-P(3)-C(38) 103.3(2); C(44)-P(3)-C(32) 101.3(2); C(38)-P(3)-C(32) 99.5(2).

Dans la structure du complexe **I-19**, le ruthénium occupe le centre d'un pseudo-octaèdre, les chlores sont en trans et les deux phosphines sont en cis. Il convient de noter que les distances Ru(1)-P(2) et Ru(1)-P(3) (2.269(1) et 2.288(1) Å respectivement) sont très voisines, en accord avec des distances ruthénium-phosphine comportant un ligand en trans.

## IV- Conclusion et perspectives

Ce chapitre nous a permis de discuter d'une nouvelle méthodologie de synthèse de ligands mixtes phosphine~iminophosphorane par monobromation sélective de la diphosphine commerciale DPPM suivie du piégeage par une amine primaire. La mise au point des conditions expérimentales de cette première étape de synthèse a mis à jour un problème de dismutation de l'adduit monobromé de la dppm lorsqu'un sous produit de la réaction de piégeage (sel d'ammonium) ne précipitait pas du milieu réactionnel. Pour contourner ce problème de dismutation, deux méthodologies sont à présent disponibles dont une est tout à fait générale puisqu'elle est applicable à n'importe quelle amine (aromatique, aliphatique, benzylique, chirale ou non).

La famille de ligands obtenue avec ses différents schémas de substitution nous a permis d'explorer leurs aptitudes à coordonner différents métaux de transition (Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Ir). Certains des complexes décrits précédemment ont fait l'objet de tests en catalyse dont les résultats seront présentés au chapitre 3.

La synthèse de mixtes incorporant des iminophosphoranes par monobromation a été étendue à d'autres diphosphines ayant comme espaceur entre la phosphine et l'iminophosphorane un groupement éthyle (dérivés de la DPPE : bis(diphénylphosphino)éthane) ou un noyau benzénique (dérivés de la 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène). Les propriétés de coordination des mixtes dérivés de la DPPE sont tout à fait analogues à ceux des ligands dérivés de la DPPM dont nous avons abondamment discuté dans ce chapitre. C'est pourquoi, nous n'avons pas présenté les résultats concernant la DPPE pour éviter des redondances inutiles.

En guise de perspective, nous pouvons envisager l'étude des propriétés de coordination vis-à-vis de métaux plus durs (Al, Ti, Zr...) au sens HSAB que ceux étudiés jusqu'à présent.

## Bibliographie :

- (1) Trost, B. M.; Crawley, M. L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921-2943.
- (2) Trost, B. M.; VanVranken, D. L. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395-422.
- (3) Pfaltz, A. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339-345.
- (4) Vonmatt, P.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 566-568.
- (5) Kollmar, M.; Goldfuss, B.; Reggelin, M.; Rominger, F.; Helmchen, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4913-4927.
- (6) Kollmar, M.; Helmchen, G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4771-4775.
- (7) Kollmar, M.; Steinhagen, H.; Janssen, J. P.; Goldfuss, B.; Malinovskaya, S. A.; Vazquez, J.; Rominger, F.; Helmchen, G. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3103-3114.
- (8) Bittner, S.; Assaf, Y.; Pomerantz, M. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 99-101.
- (9) Bittner, S.; Assaf, Y.; Krief, P.; Pomerantz, M.; Ziemnicka, B. T.; Smith, C. G. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1712-1718.
- (10) Bittner, S.; Pomerantz, M.; Assaf, Y.; Krief, P.; Xi, S. K.; Witczak, M. K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1-5.
- (11) Cavell, R. G.; Reed, R. W.; Katti, K. V.; Balakrishna, M. S.; Collins, P. W.; Mozol, V.; Bartz, I. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *76*, 269-272.
- (12) Cadierno, V.; Diez, J.; Garcia-Garrido, S. E.; Garcia-Granda, S.; Gimeno, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1465-1472.
- (13) Cadierno, V.; Crochet, P.; Diez, J.; Garcia-Alvarez, J.; Garcia-Garrido, S. E.; Garcia-Granda, S.; Gimeno, J.; Rodriguez, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3240-3249.
- (14) Crochet, P.; Gimeno, J.; Borge, J.; Garcia-Granda, S. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 414-420.
- (15) Weast, R. C., Ed. *Handbook of Chemistry and Physics*; 67th ed., 1986.
- (16) Pandurangi, R. S.; Katti, K. V.; Stillwell, L.; Barnes, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11364-11373.
- (17) Katti, K. V.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 808-814.
- (18) Balakrishna, M. S.; Teipel, S.; Pinkerton, A. A.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1802-1808.
- (19) Braunstein, P.; Naud, F.; Dedieu, A.; Rohmer, M. M.; DeCian, A.; Rettig, S. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 2966-2981.
- (20) Consiglio, G.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 257-276.
- (21) Solin, N.; Szabo, K. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 5464-5471.
- (22) Burckhardt, U.; Gramlich, V.; Hofmann, P.; Nesper, R.; Pregosin, P. S.; Salzmänn, R.; Togni, A. *Organometallics* **1996**, *15*, 3496-3503.
- (23) Togni, A.; Burckhardt, U.; Gramlich, V.; Pregosin, P. S.; Salzmänn, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1031-1037.
- (24) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- (25) Hoffman, P. R.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4221-4228.
- (26) Pregosin, P. S.; Kunz, R. W., Eds. *<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of transition metal Phosphine complexes*; Springer-Verlag, 1979; Vol. 16.

## **Chapitre 2 : Fonctionnalisation d'iminophosphoranes $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NR}$ par activation CH.**



## Chapitre 2 : Fonctionnalisation d'iminophosphoranes Ph<sub>3</sub>P=NR par activation CH.

### I- Activation par lithiation assistée par un iminophosphorane

#### I-1-Echec de la stratégie de monobromation sélective

Dans la perspective de concevoir des ligands mixtes plus rigides, nous nous sommes posés le problème d'accéder aux analogues iminophosphoranes (A) du ligand de Pfaltz (B). Ce dernier offre une coordination bidente formant un métallacycle rigide à six chaînons connu pour être l'un des ligands les plus performants en catalyse énantiosélective.<sup>1-3</sup>

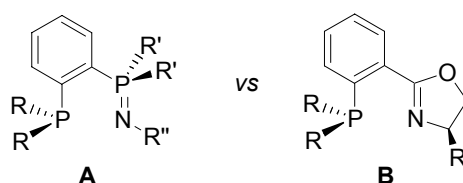


Schéma 2-1

Or nous avons présenté au chapitre I une méthodologie de synthèse des ligands mixtes phosphine~iminophosphorane basée sur la dissymétrisation de la diphosphine DPPM. En s'inspirant de ce travail, il est envisageable de transposer cette stratégie à d'autres diphosphines comme la bis(diphénylphosphino)benzène (notée DPPB) dans le but d'obtenir le ligand mixte A. Malheureusement, la monobromation de la DPPB donne un mélange complexe de produits de bromation comprenant l'adduit monobromé désiré. Or la réussite de la stratégie de monobromation précédemment mise au point (a, Schéma 2- 2) repose en grande partie sur la formation quantitative de l'adduit monobromé car toute séparation ultérieure est impossible.

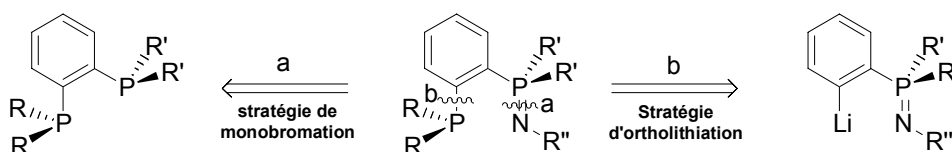


Schéma 2-2

Devant l'impossibilité d'utiliser la DPPB comme synthon de départ pour accéder à A, nous avons envisagé une autre piste qui tire partie de la fonction iminophosphorane pour orienter la lithiation en position ortho du phosphore (b, Schéma 2- 2). L'adduit lithié ainsi formé pourrait être piégé par un électrophile phosphoré tel qu'une chlorophosphine.

La déprotonation d'iminophosphoranes dérivés de la triphénylphosphine a été décrite en premier lieu par Stuckwich en 1976.<sup>4</sup> Cette étude montre d'une part les différences de réactivité entre les oxydes (et les sulfures) de phosphine et les iminophosphoranes et d'autre part l'importance de la nature de la base.<sup>5-7</sup>

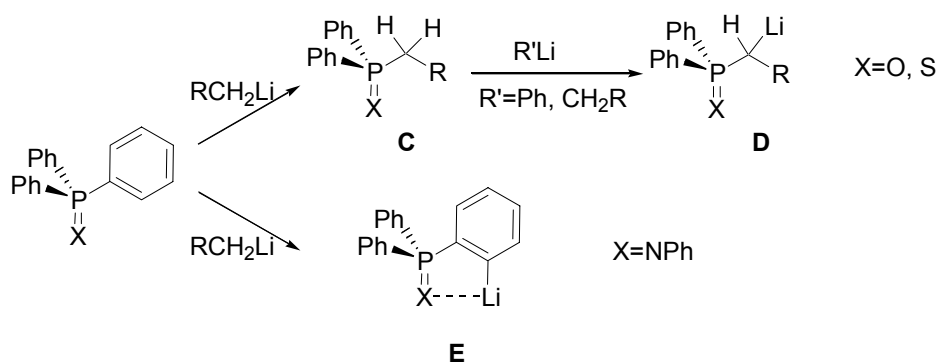


Schéma 2- 3 : différence de réactivité vis-à-vis des bases lithiées entre l'oxyde de triphénylphosphine et son analogue iminophosphorane.

Les dérivés chalcogènes de la triphénylphosphine en présence d'alkyllithiens, subissent une séquence inattendue d'échange/métallation (Schéma 2- 3). L'étape d'échange consiste à substituer un groupement P-phényle par l'alkyle du lithien pour donner **C**. Elle est suivie par la déprotonation du carbone  $\alpha$  du groupement alkyle pour conduire à **D**. Mis en présence de la même base, les iminophosphoranes ont quant à eux le bon goût de ne pas faire l'échange de groupements (phényle/alkyle) mais simplement de subir la métallation du groupement aromatique pour donner l'adduit lithié attendu **E**.

Les iminophosphoranes ortholithiés ont été étudiés de façon approfondie par Stalke et coll. Ces études ont notamment permis de connaître la structure de l'adduit lithié à l'état solide qui se présente sous forme dimérique co-cristallisé avec une molécule d'éther (Schéma 2- 4).<sup>8</sup>

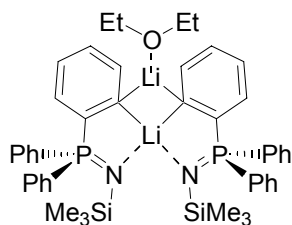
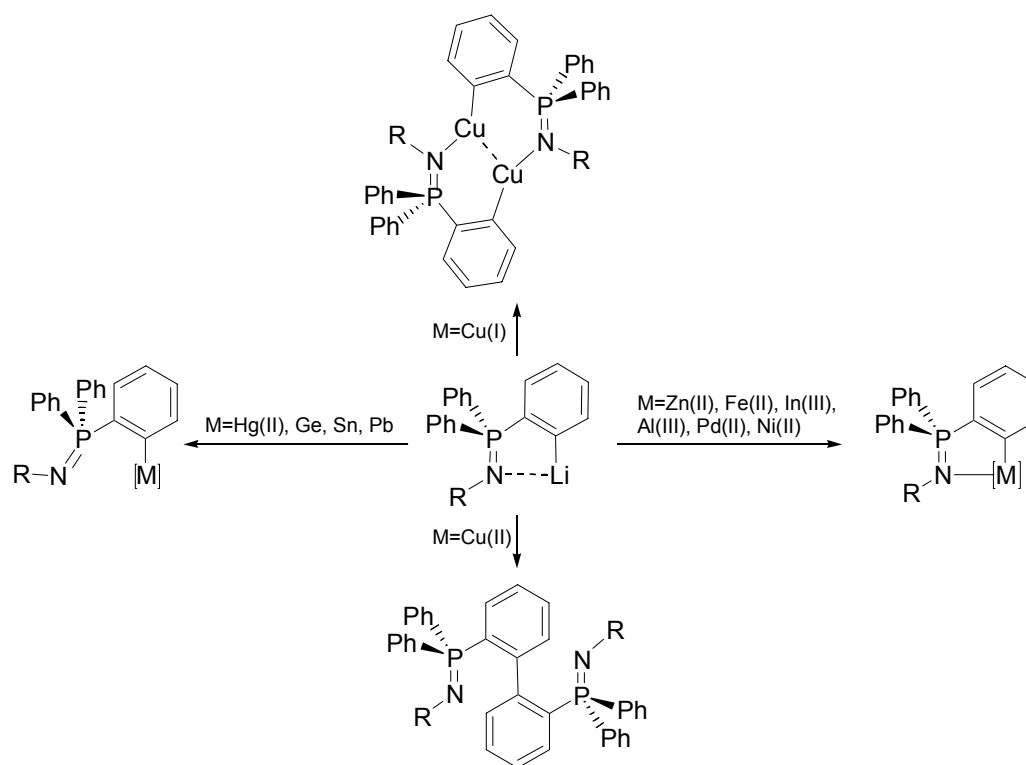


Schéma 2- 4

Stalke et coll. ont également exploré la chimie de coordination de ces ligands potentiellement bidentes avec différents centres métalliques qui exhibent deux grands types de modes de coordination résumés dans le **Schéma 2- 5**: bidente ( $\kappa^2-C,N$ ) ou monodente ( $\kappa^1-C$ ).



**Schéma 2- 5** : modes de coordination des iminophosphoranes ortholithiés ( $M=(Fe, In, Ge)$  ; <sup>9</sup> ( $Sn, Pb$ ) ; <sup>10</sup> ( $Ni, Pd, Al$ ) ; <sup>11,12</sup> ( $Ir, Rh$ ) ; <sup>13</sup>  $Hg$  ; <sup>12</sup> ( $Cu, Zn$ ). <sup>14</sup>

Le cuivre se démarque cependant des autres métaux. En effet, la coordination de ces ligands au cuivre conduit à des édifices moléculaires différents selon le degré d'oxydation du cuivre (**Schéma 2- 5**). En particulier, l'utilisation de cuivre (II) conduit au couplage de deux aryles lithiés et constitue une approche très élégante pour synthétiser des biphényles dans des conditions douces. <sup>15</sup>

Enfin, Stephan et al. se sont intéressés à la coordination de l'espèce anionique E au rhodium et à l'iridium ainsi qu'à l'aptitude du complexe de rhodium correspondant à activer le dichlorométhane. <sup>13</sup>

Toutefois, à notre connaissance, les seuls substrats iminophosphoranes étudiés sont substitués au niveau de l'azote par un noyau aromatique ou par un groupement triméthylsilyle. Aucune réactivité organique de cet adduit lithié n'a été explorée en vue d'accéder à des ligands mixtes bidentes P~N. L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation d'un iminophosphorane chiral comme brique élémentaire et le piégeage de l'adduit lithié par des électrophiles organiques comme la diphénylchlorophosphine.



## I-2- Synthèse des mixtes P~N par métallation de l'imino-P,P,P-triphénylphosphorane (ou triphénylphosphinimine).

### I-2-1- Préparation du synthon lithié :

Dans la perspective de préparer les mixtes P~N A décrits précédemment, nous avons synthétisé le sel d'aminophosphonium dérivé de la (S)-3-methylbutylamine par la réaction de Kirsanov. Dans un premier temps, la bromation à basse température de la triphénylphosphine conduit au bromure de bromophosphonium mis en évidence par un singulet à 48 ppm par RMN  $^{31}\text{P}$ . Cet intermédiaire très sensible à l'hydrolyse, n'est pas isolé mais piégé par l'amine primaire en présence de triéthylamine. Après retour à température ambiante, la formation quantitative du bromure d'aminophosphonium **II-1** est attestée par RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du brut réactionnel. Le lavage aqueux du brut permet d'éliminer les sels de triéthylammonium et l'ajout de THF permet de précipiter le sel **II-1** attendu sous forme de solide blanc avec un rendement de 92%. **II-1** a été caractérisé par toutes les techniques RMN disponibles et s'identifie par un singulet à 36.9 ppm (dans  $\text{CDCl}_3$ ) en RMN  $^{31}\text{P}$ .

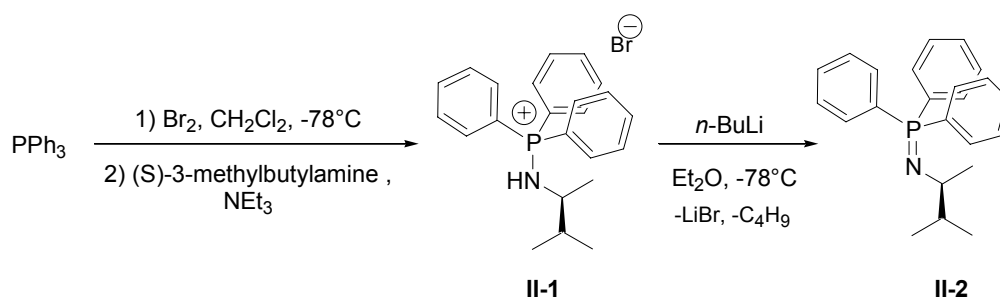


Schéma 2- 6

La synthèse de l'imino-phosphorane correspondant **II-2** se fait aisément dans le THF ou l'éther diéthylique par addition de butyllithium à basse température à une suspension du sel **II-1**. La conversion est constatée par la disparition complète du solide en suspension et confirmée par RMN  $^{31}\text{P}$  (-0.4 ppm dans le THF). L'imino-phosphorane **II-2** s'est montré assez sensible à l'oxygène, ce qui n'est pas vraiment problématique car on verra par la suite qu'il n'est pas nécessaire d'isoler cet imino-phosphorane avant l'ortholithiation.

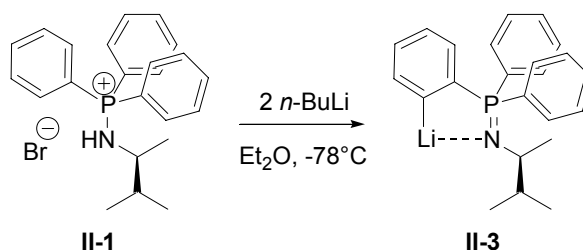


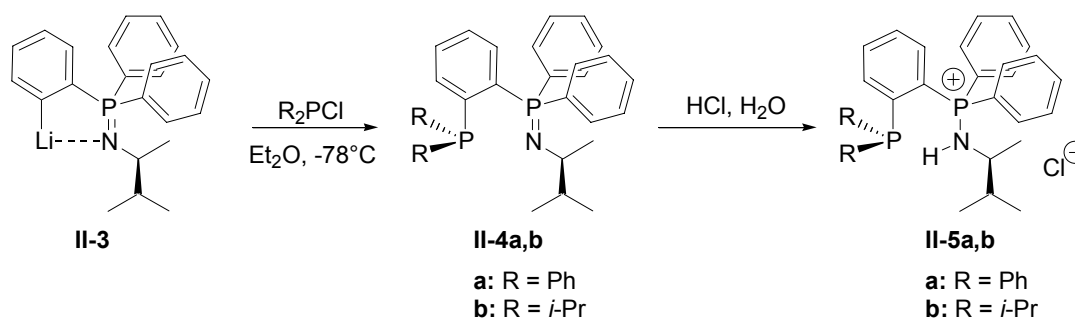
Schéma 2- 7

Les conditions opératoires de la lithiation ont été mises au point en partant du sel **II-1**. Il apparaît que la température, le nombre d'équivalents de base (2  $n\text{BuLi}$ ) ainsi que la dilution sont des paramètres à contrôler pour assurer une lithiation quantitative. L'addition de 2 équivalents de  $n\text{BuLi}$  à une suspension de sel **II-1** dans l'éther diéthylique à  $-78^\circ\text{C}$ , permet de former très

proprement l'adduit ortho-lithié **II-3** (soluble dans l'éther) caractérisé en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  par un singulet à 23.1 ppm. Ce déplacement chimique est tout à fait analogue à celui précédemment mesuré par Stalke pour l'espèce N-TMS lithiée ( $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 19.8$  ppm).<sup>8</sup>

### I-2-2- Piégeage de l'adduit lithié par différents électrophiles

Ayant en main cette espèce anionique, nous avons abordé son piégeage par des chlorophosphines en vue d'obtenir de nouveaux ligands P~N. Différents essais de piégeage de l'adduit lithié montrent que le succès de cette étape repose sur une addition de l'électrophile à basse température.



**Schéma 2-8 :** synthèse des mixtes bidentes par une séquence piégeage de l'adduit lithié **II-3** puis hydrolyse.

Les nouveaux mixtes phosphine~iminophosphorane **II-4a, b** obtenus peuvent être isolés par filtration sur célite pour éliminer les sels de bromure et de chlorure de lithium présents dans le milieu réactionnel. Néanmoins, l'expérience montre que cette filtration en particulier n'est pas suffisante pour s'affranchir totalement des sels. De plus, les iminophosphoranes **II-4** s'hydrolysent à la longue, ce qui n'en fait pas une forme idéale de stockage. Par conséquent, il nous a semblé plus judicieux de passer aux formes protonées **II-5a, b** obtenues par hydrolyse en milieu acide. On effectue ainsi la métathèse Br/Cl et les sels obtenus sont parfaitement bien définis et peuvent être gardés indéfiniment.

Les sels **II-5** ont pu être caractérisés par RMN et par analyses élémentaires. En particulier, le sel **II-5a** présente deux doublets en RMN  $^{31}\text{P}$  à  $-15.3$  ( $^3J_{\text{PP}} = 24$  Hz) et 36.8 ppm attribués respectivement à la phosphine et à l'aminophosphonium. Le proton de la fonction aminophosphonium est mis en évidence par RMN  $^1\text{H}$  par un massif à 8.75 ppm. Enfin, le spectre RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  avec deux carbones aromatiques quaternaires supplémentaires (dd à 134.5 et 140.8 ppm) par rapport au sel de départ **II-1**, confirme l'obtention du mixte P~N désiré.

D'autres piégeages ont été tentés en particulier avec le bromotriphénylphosphole, le diphenyldithioéther et le soufre. L'intérêt du piégeage par un halogénophosphole est d'accéder à des bidentes hétérodifonctionnel P~N avec un accepteur fort (phosphole) et un donneur fort (iminophosphorane). Ces ligands mixtes ambivalents seront aptes à stabiliser à la fois des métaux riches et des métaux pauvres en électrons (cf Schéma 2-9).

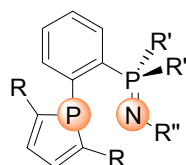


Schéma 2- 9

Pour cela nous avons préalablement préparé l'électrophile adapté, par coupure oxydante du bis(2,5-diphényl)phosphole avec du dibrome pour donner le P-bromo-2,5-diphénylphosphole (Schéma 2- 10). L'électrophile obtenu étant sensible à l'hydrolyse, nous avons simplement retiré le dichlorométhane pour le remettre dans le solvant approprié pour le reste de la synthèse c'est-à-dire dans l'éther diéthylique.

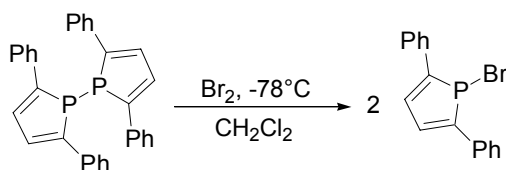


Schéma 2- 10

Malheureusement, l'addition du P-bromo-2,5-diphénylphosphole sur **II-3** donne essentiellement le produit de réduction du bromophosphole en PP de départ (Schéma 2- 11).

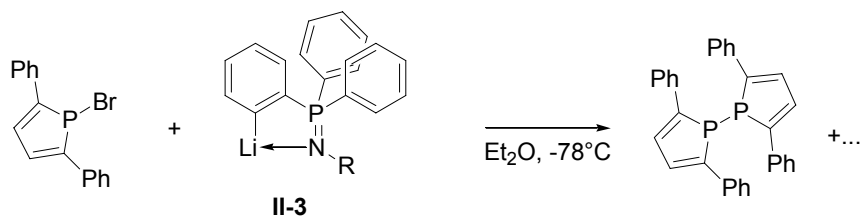


Schéma 2- 11

Nous n'avons pas eu le temps d'approfondir cette synthèse mais une issue au problème de réduction rencontré précédemment, serait possible en utilisant comme électrophile phosphoré un P-cyanophosphole (au lieu du bromo-phosphole).

### I-2-3- Généralisation de la méthode aux tridentes et tétradentes

Dans le but de tester la robustesse de notre stratégie d'ortholithiation, nous avons étendu la méthode à des précurseurs méthoxyphényl-iminophosphorane et au bis iminophosphorane dérivé du (1R, 2R)-diaminocyclohexane dont la synthèse originale a été décrite indépendamment par Réau et Reetz en 1998.<sup>16-18</sup>

L'o-anisidine ouvrant une nouvelle classe de ligands azote-oxygène-phosphore, nous avons synthétisé le sel N-o-anisidylaminophosphonium **II-6**.

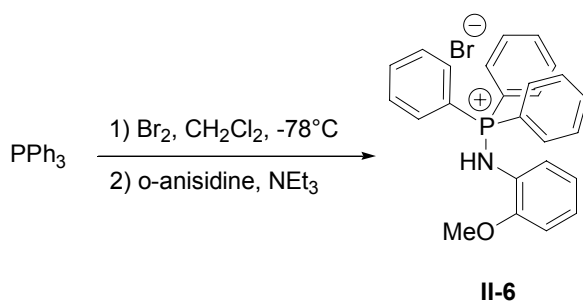


Schéma 2-12

Ce dernier soumis à la séquence lithiation/piégeage/hydrolyse (voir Schéma 2-13) donne un nouveau produit **II-9** caractérisé en RMN  $^{31}\text{P}$  par deux doublets (système AX) à -0.1 et 40.1 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 12$  Hz) correspondant respectivement à la phosphine et à l'aminophosphonium. Le sel tridenté **II-9** a été isolé sous forme de solide blanc avec un rendement de 75% et caractérisé par les techniques RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$ . Le proton NH résonne en RMN  $^1\text{H}$  à 8.23 ppm sous forme de un doublet de doublet ( $^2J_{\text{HP}} = ^5J_{\text{HP}} = 7.0$  Hz). Ce signal qui se simplifie en singulet sur le spectre RMN  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ , résulte par conséquent du couplage du proton NH avec deux phosphores non équivalents.

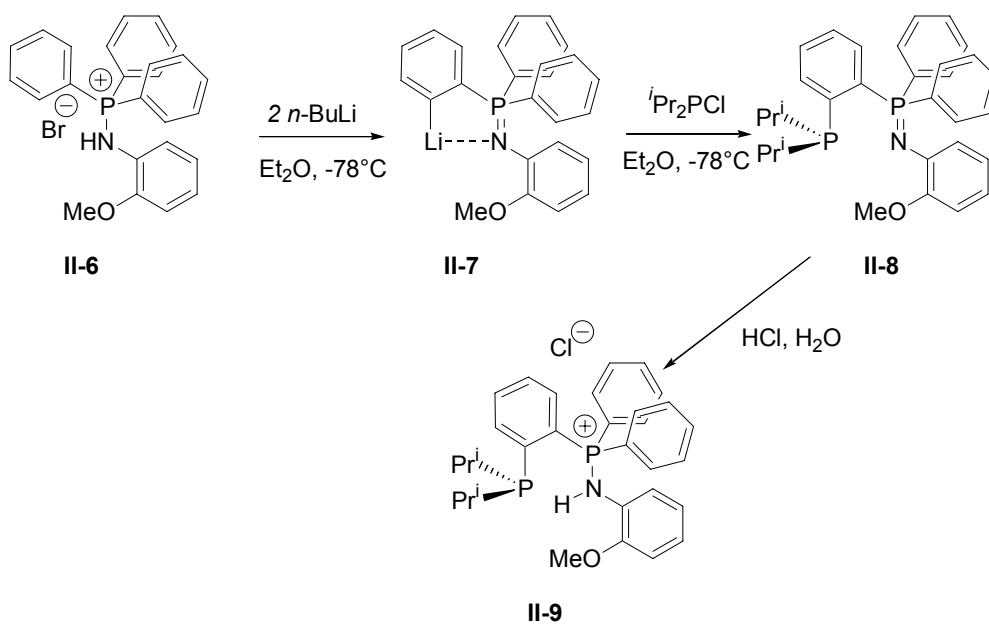
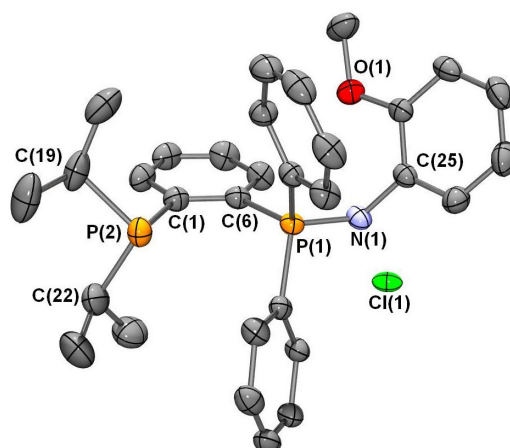


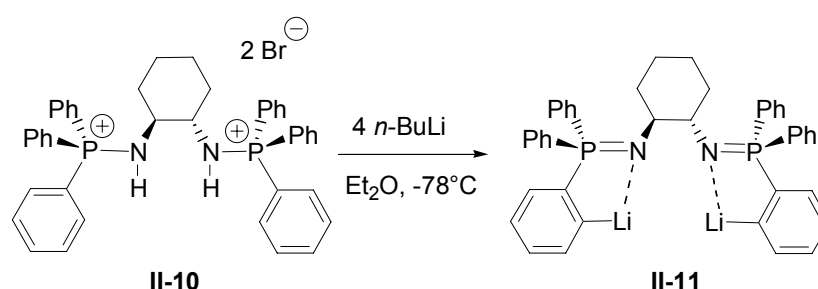
Schéma 2-13

Des monocristaux de **II-9** ont été obtenus par évaporation progressive d'une solution de THF et analysés par diffraction des RX (**Figure 2- 1**).



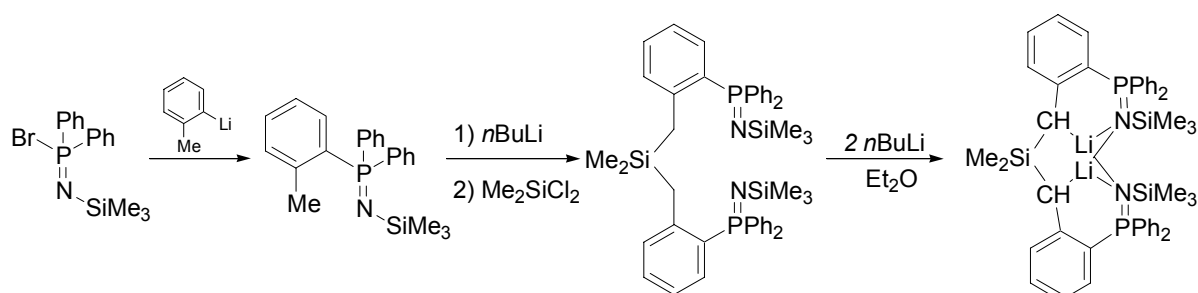
**Figure 2- 1 :** vue ortep d'une molécule de **II-9**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : P(1)-N(1) 1.632(2) ; P(1)-C(6) 1.810(2) ; C(1)-C(6) 1.413(3) ; C(1)-P(2) 1.854(2) ; P(2)-C(19) 1.880(2) ; N(1)-C(25) 1.432(2) ; C(25)-N(1)-P(1) 124.3(1) ; N(1)-P(1)-C(6) 111.0(1) ; C(1)-P(2)-C(19) 100.9(1) ; C(1)-P(2)-C(22) 101.3(1)

L'application de la stratégie d'ortholithiation qui nous a semblé la plus intéressante consiste à fonctionnaliser un bis-iminophosphorane chiral dérivé de la diaminocyclohexane. En effet, l'addition de 4 équivalents de butyllithium à une suspension du sel **II-10** permet d'obtenir quantitativement (en RMN  $^{31}\text{P}$ ) le dilithien **II-11** caractérisé par un signal à 18.8 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$  (voir Schéma 2- 14).



**Schéma 2- 14**

**II-11** constitue un nouveau ligand potentiellement tétradente ( $\kappa^4\text{-C,N,N,C}$ ) dont la chimie de coordination est encore à explorer. Une structure tétradente de ce type a été décrite en 2005 par Wang et al.<sup>19</sup> mais nécessitant au moins deux étapes de synthèses de plus et partant d'un précurseur un peu moins aisé à manipuler que  $\text{PPh}_3$  (voir Schéma 2- 15).



**Schéma 2- 15**

Poursuivant notre objectif de synthèse, l'adduit dilithié **II-11** a été piégé par la diphenylchlorophosphine et le brut résultant hydrolysé en milieu acide. Le tétradente  $P_2N_2$  **II-13** désiré a été isolé avec un rendement de 70% et caractérisé par RMN. Le spectre RMN  $^{31}P$  montrent deux doublets à -16.3 et 37.6 ppm ( $^3J_{PF} = 29$  Hz) attribués respectivement aux phosphines et aux aminophosphoniums. En RMN  $^1H$ , les 2 protons NH des fonctions aminophosphonium sont repérés par un massif entre 8.70 et 8.91 ppm

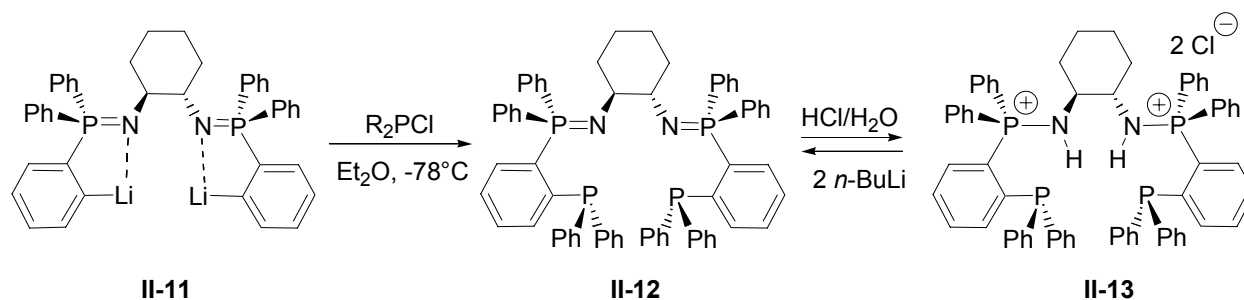
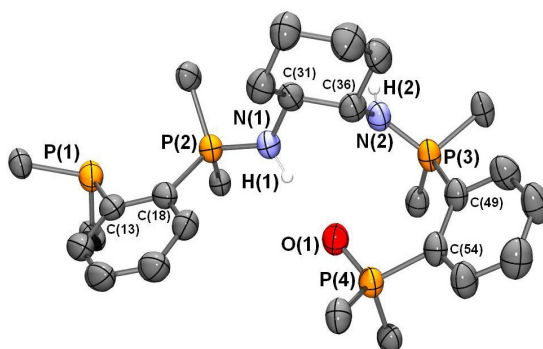


Schéma 2- 16

Nous avons tenté de cristalliser le ligand  $P_2N_2$  par diffusion d'hexane dans une solution du ligand **II-13** dans le dichlorométhane. Malheureusement les seuls monocristaux exploitables ont été obtenus en dehors de la boîte à gants et montrent l'oxydation partielle du ligand sur une des fonctions phosphino.

Il est néanmoins intéressant de constater que la structure est conforme à ce que nous avons proposé sur la base des données RMN (à l'oxydation de la phosphine près).



**Figure 2- 2:** vue orpèe d'une molécule de **II-13bis**. Les hydrogènes et les phényles portés par les atomes de phosphore ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : P(2)-N(1) 1.619(5); P(3)-N(2) 1.609(5); N(1)-C(31) 1.469(7); N(2)-C(36) 1.466(8); P(1)-C(13) 1.842(7); P(2)-C(18) 1.828(6); P(3)-C(49) 1.790(6); P(4)-C(54) 1.833(6); P(4)-O(1) 1.475(4); C(31)-C(36) 1.547(8); C(49)-C(54) 1.430(8); C(13)-C(18) 1.409(8); C(31)-N(1)-P(2) 128.0(4); N(1)-C(31)-C(36) 109.4(5); C(36)-N(2)-P(3) 126.8(4); C(54)-P(4)-O(1) 112.1(3).

On peut noter l'orientation particulière que prend la molécule pour rapprocher le donneur oxyde de phosphine de l'accepteur NH. Cependant la qualité des données collectées n'étant pas suffisante pour localiser les hydrogènes des groupements amino, il nous est impossible de discuter autour des paramètres (angles et longueurs) pour prouver l'existence d'une liaison hydrogène.

**I-2-4- Les limites de l'ortho-lithiation :**

Un dernier exemple de l'utilisation de la stratégie d'ortholithiation concerne la fonctionnalisation de l'aminophosphonium **II-14** dérivé de la 8-aminoquinoline en vue d'obtenir un ligand tridentate phosphine~iminophosphorane~pyridine.

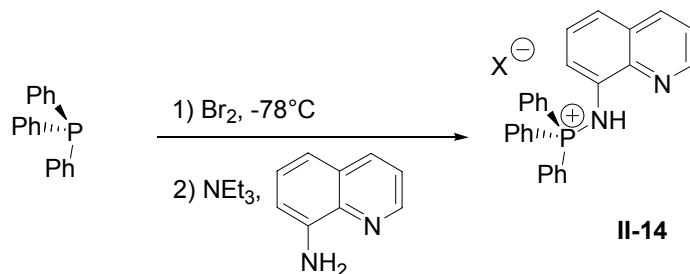


Schéma 2- 17

Le sel **II-14** a été isolé sous forme de solide blanc avec deux contre ions selon le traitement effectué en fin de synthèse :  $\text{Br}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  (lorsqu'on fait l'échange  $\text{Cl}/\text{Br}$  par lavage du brut réactionnel par une solution aqueuse saturée de  $\text{NaCl}$ ). Dans les deux cas, **II-14** a été caractérisé par RMN  $^{31}\text{P}$  (31.4 ppm dans  $\text{CDCl}_3$ ),  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

L'addition à froid de 2 équivalents de butyllithium à une suspension du sel aminoquinolylphosphonium **II-14** donne un mélange complexe de produits. Deux produits ont néanmoins pu être identifiés : l'iminophosphorane **II-15** correspondant et un produit d'alkylation de la position 2 de la quinoline.

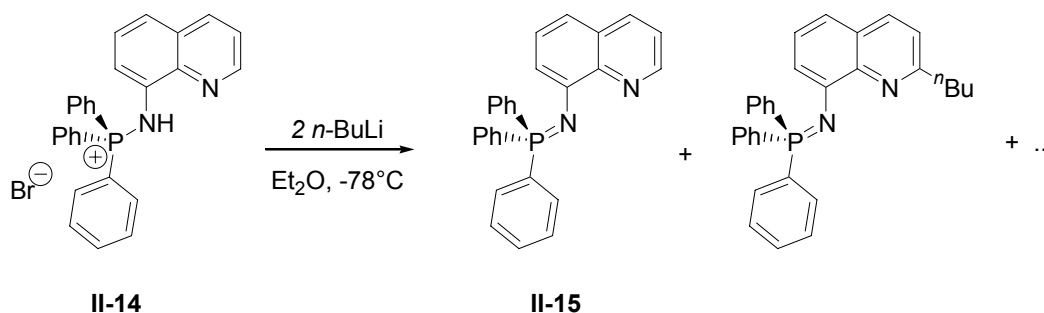


Schéma 2- 18

La réaction de métallation directe à partir du sel ne fonctionne donc pas avec un substituant quinoline sur l'azote iminophosphorane. Pour savoir si l'alkylation parasite était due au 2<sup>ème</sup> équivalent de butyllithium, une expérience similaire à la précédente mais en présence d'un seul équivalent de base a été réalisée. Le mélange résultant de la compétition entre l'ortho-lithiation et l'alkylation en position 2 de la quinoline, est de nouveau observé avec un équivalent de  $n\text{BuLi}$ . Cette alkylation non désirée est en fait bien connue dans la chimie des phénanthrolines et des quinolines.<sup>20-23</sup> C'est pourquoi pour déprotoner le sel d'aminophosphonium, nous nous sommes orientés vers le bis(triméthylsilyl)amidure de potassium (KHMDs) connu pour être une base non nucléophile. La formation quantitative de l'iminophosphorane escompté est mise en évidence par RMN  $^{31}\text{P}$  (5.7 ppm dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Le lavage du brut réactionnel par de l'hexane permet d'obtenir

l'iminophosphorane **II-15** sous forme de poudre jaune avec un rendement de 97%. Ce dernier a été entièrement caractérisé par les techniques RMN usuelles.

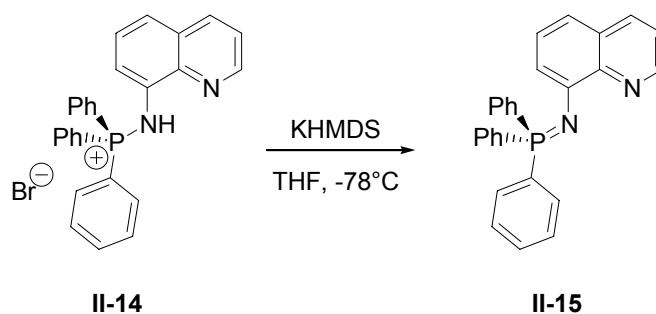


Schéma 2- 19

Le KHMDS n'est malheureusement pas une base suffisamment forte pour activer la position ortho par déprotonation du CH aromatique (Ph-P). N'ayant pas trouvé de base non nucléophile assez forte pour faire l'ortho-lithiation, nous avons choisi d'abandonner cette voie et de tirer profit de la richesse électronique d'un tel ligand pour explorer les possibilités d'activation CH intramoléculaire avec des métaux comme l'iridium.



## II- Activation CH intramoléculaire par addition oxydante

### II-1- Fonctionnalisation d'un iminophosphorane dérivé de la 8-aminoquinoline

Devant l'échec de la stratégie d'ortholithiation sur le N-quinolylimino-P,P,P-triphénylphosphorane **II-15**, nous avons envisagé un autre mode d'activation de la CH aromatique. En effet, partant du constat que l'iminophosphorane est un très fort  $\sigma$  et  $\pi$  donneur, il nous a semblé possible d'insérer un métal comme l'iridium dans une liaison CH aromatique par activation intramoléculaire. Il est important de préciser que les iminophosphoranes ne sont en général pas de bons ligands des métaux riches comme l'iridium (I). Aussi, la présence d'un autre site de coordination comme le groupement quinolinyle constitue une assistance à la coordination de l'iminophosphorane.

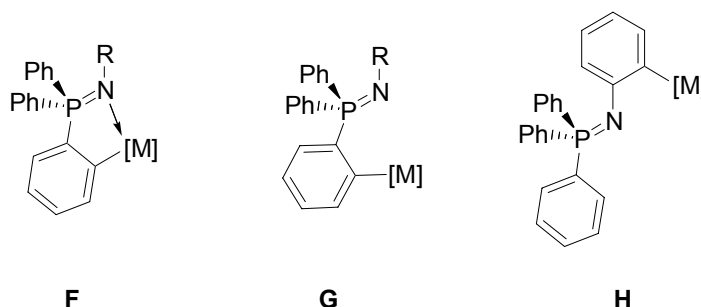


Schéma 2- 20 : différents modes de cyclométallation observés pour les iminophosphoranes

Dans la première partie de ce chapitre nous avons évoqué les travaux de différents groupes visant à obtenir des complexes cyclométallés du type **F** par métathèse lithium/métal à partir de l'adduit ortho-lithié de l'iminophosphorane.

L'autre option consistant à employer le ligand iminophosphorane neutre et de procéder à la cyclométallation dans la sphère de coordination d'un métal a également fait l'objet d'études. Des complexes cyclométallés d'iminophosphoranes **F** ( $\kappa^2$ -C,N) ont été décrits avec  $\text{AlPh}_3$ ,<sup>24</sup>  $\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CO})_5$  ( $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Re}$ ),<sup>25</sup>  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ,<sup>26</sup> et  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ .<sup>12,27</sup> Par contre, il n'existe à notre connaissance qu'un seul exemple de complexe cyclométallé du type **H** avec  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ .<sup>12</sup> Il est à noter que les précurseurs métalliques utilisés dans les cas cités, ont des contre-ions non innocents en ce sens qu'ils peuvent jouer le rôle de base pour assister la cyclométallation et ainsi éviter le passage par une séquence addition oxydante/élimination réductrice.

Enfin, les synthèses de complexes cyclométallés **F** précédemment cités (par métathèse lithium/métal ou par déprotonation dans la sphère de coordination du métal) ont comme point commun de ne pas impliquer de changement du degré d'oxydation du métal.

Pour notre part, nous avons exploré l'activation CH intramoléculaire d'un iminophosphorane neutre **II-15** par un précurseur d'iridium (I). Or la cyclométallation par les métaux  $d^8$  tels que l'iridium(I) (et le rhodium(I)) passe très souvent par un mécanisme d'addition oxydante (mécanisme dit nucléophile) pour donner les complexes hydrures d'iridium(III).<sup>28</sup>

## II-2- Coordination à l'iridium (+I)

L'ajout d'un demi équivalent de précurseur d'iridium  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  à une solution de **II-15** dans le dichlorométhane conduit à une solution orange dont l'analyse en RMN  $^{31}\text{P}$  révèle la présence de deux nouveaux produits **II-16** et **II-17** ainsi que la disparition complète du ligand libre.

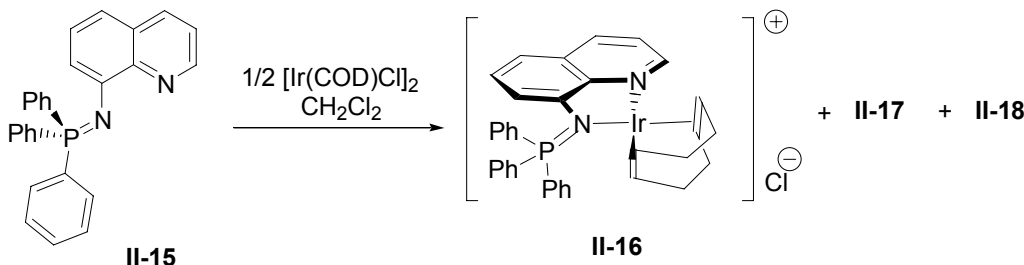


Schéma 2- 21

Les deux produits **II-16** et **II-17** sont caractérisés en RMN  $^{31}\text{P}$  par un singulet à 34.6 et 58.7 ppm respectivement. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du brut réactionnel révèle un signal à -14.0 ppm typique d'un hydrure et par conséquent qu'un des composés est un hydrure d'iridium.

En utilisant un délai assez long entre deux pulses successifs en RMN  $^{31}\text{P}$ , il est possible d'extraire les proportions relatives des produits et de faire un suivi de la réaction. L'évolution de cette réaction au cours du temps a été effectué par RMN  $^{31}\text{P}$  (**Tableau 2- 1**) et  $^1\text{H}$ . Il en ressort qu'après une nuit, un troisième composé que nous avons référencé **II-18** se forme. Il est caractérisé par un singulet en RMN  $^{31}\text{P}$  à 60.7 ppm et le spectre  $^1\text{H}$  met en évidence un nouveau proton hydrure à -12.8 ppm.

	<b>II-16</b>	<b>II-17</b>	<b>II-18</b>
Après 5 min	61	39	--
Après 18h	42	28	30
Après 24h à t.a et 5min de chauffage au reflux du dichlorométhane	37	23	40
Après 3 jours de chauffage au reflux du dichlorométhane	27	18	55

**Tableau 2- 1 :** suivi par RMN  $^{31}\text{P}$  des proportions (en %) des produits de réaction du ligand **II-15** avec le précurseur d'iridium  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ .

On constate d'après le suivi que les produits **II-16** et **II-17** restent dans des proportions relatives constantes (60/40 environ) tout au long de la réaction. Il est important de préciser également que la réaction reste équilibrée même après des temps longs, un chauffage prolongé, bullage d'hydrogène ou un dégazage de la solution.

L'étude des spectres RMN  $^1\text{H}$  ne met pas en évidence de signaux du cyclooctadiène(COD) libre. De plus, la région des protons aliphatiques et vinyliques comporte des signaux complexes. On peut donc supposer que les trois composés sont des complexes d'iridium incorporant le ligand **II-15** ainsi que le COD.

Il paraît raisonnable de proposer que l'autre hydrure résulte de l'insertion de l'iridium dans une liaison C-H vinylique du ligand COD, mais à ce stade de l'étude il nous est impossible d'attribuer avec certitude les déplacements (**Figure 2- 3**).<sup>29-31</sup>

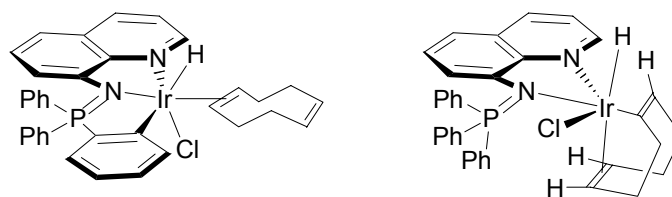


Figure 2- 3 : structures hydrure d'iridium envisageables pour **II-17** et **II-18**.

Devant la complexité des spectres protons, il serait plus profitable de deutérer judicieusement le complexe. En effet, la synthèse du ligand **II-15-d<sup>15</sup>** à partir de la triphénylphosphine deutérée commerciale permettrait de trancher entre l'insertion dans la C-H aromatique de P-Ph et l'insertion dans la C-H vinylique du COD. La synthèse du ligand deutéré **II-15-d<sup>15</sup>** est en cours au laboratoire.

Néanmoins, ne perdons pas de vue que l'objectif initial de ce travail était d'isoler le complexe cyclométallé hydrure d'iridium, résultant de l'insertion dans la C-H aromatique. Dans cette perspective, nous avons exploré l'emploi d'un autre précurseur d'iridium incorporant des ligands pas ou peu réactifs vis-à-vis de l'activation CH intramoléculaire. Par ailleurs, sachant que le COD est un ligand bidenté assez fortement lié à l'iridium et que la cycloméallation désirée suppose la décooordination d'un bras du COD, nous nous sommes tournés vers le cyclooctène (COE) plus facile à déplacer dans le précurseur d'iridium  $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ .

Le ligand **II-15** mis en présence d'un demi équivalent du dimère d'iridium donne un seul nouveau composé **II-19** caractérisé par un singulet en RMN  $^{31}\text{P}$  à 34.2 ppm. Etant donné que **II-19** présente un déplacement chimique en RMN  $^{31}\text{P}$  proche de celui de **II-16**, nous avons pensé dans un premier temps qu'il s'agissait d'un complexe cationique analogue, incorporant deux ligands COE à la place du COD. En fait, le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **II-19** dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  enregistré sur une zone étendue (-40 ppm  $\rightarrow$  +11 ppm) met en évidence un déplacement caractéristique d'un proton hydrure à -13.6 ppm intégrant pour un proton. Par conséquent, le complexe **II-19** est un complexe hydrure d'iridium.

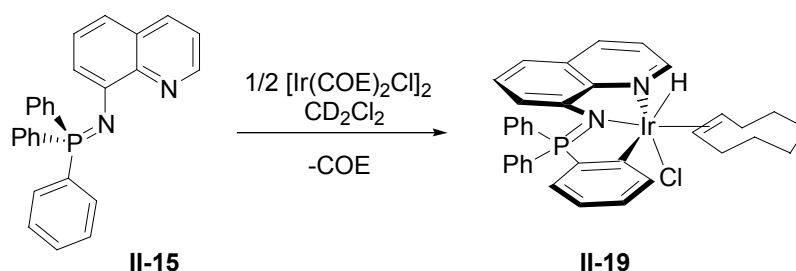
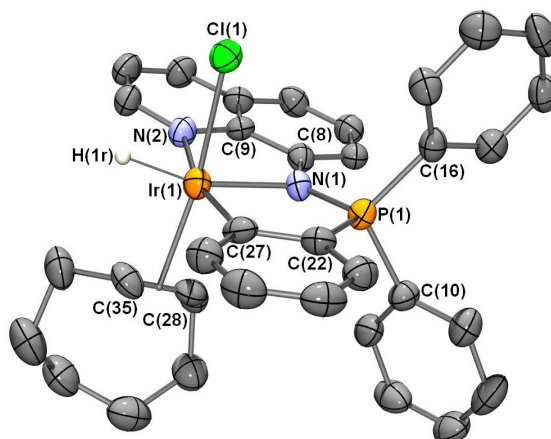


Schéma 2- 22

Il reste à savoir si cet hydrure provient d'une insertion intramoléculaire dans la liaison C-H aromatique du ligand **II-15** ou bien une insertion dans la liaison C-H vinylique du ligand COE. L'examen du spectre RMN  $^{13}\text{C}$  montre 2 singulets à 54.5 et 58.4 ppm avec une substitution en hydrogènes impaire. La région concernée en RMN  $^{13}\text{C}$  n'est pas celle des  $\text{Csp}^2$  aromatiques. Etant donné les structures possibles, il ne peut s'agir que de carbones CH vinyliques d'un COE coordonné à l'iridium. La corrélation directe (HSQC) à 2 dimensions entre les noyaux  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ ,

montre une corrélation des  $^{13}\text{C}$  à 54.5 et 58.4 avec deux signaux protons à 3.94 et 2.59 ppm respectivement, intégrant chacun pour un proton. On peut donc conclure avec certitude que l'insertion intramoléculaire résulte bien de l'activation d'une liaison C-H aromatique du ligand **II-15**.

L'addition de toluène à une solution du complexe **II-19** dans du dichlorométhane, nous a permis d'obtenir des monocristaux jaunes cubiques. La qualité de ces derniers était suffisante pour entreprendre une analyse par diffraction des RX. Une vue d'une molécule de la maille est donnée à la **Figure 2- 4**.



**Figure 2- 4 :** vue ortep d'une molécule de **II-19**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : Ir(1)-N(1) 2.124(5) ; Ir(1)-N(2) 2.131(5) ; Ir(1)-H(1r) 1.59(5) ; Ir(1)-Cl(1) 2.426(2) ; Ir(1)-C(27) 1.998(6) ; Ir(1)-C(28) 2.168(6) ; Ir(1)-C(35) 2.187(5) ; P(1)-N(1) 1.610(5) ; P(1)-C(22) 1.815(6) ; P(1)-C(16) 1.823(6) ; P(1)-C(10) 1.802(6) ; N(1)-C(8) 1.388(8) ; N(2)-C(9) 1.392(7) ; C(28)-C(35) 1.404(8) ; C(8)-C(9) 1.431(8) ; C(22)-C(27) 1.432(8) ; N(2)-Ir(1)-N(1) 78.4(2) ; P(1)-N(1)-C(8) 129.7(4) ; C(27)-Ir(1)-H(1r) 97(2) ; N(2)-Ir(1)-Cl(1) 86.9(1) ; C(27)-Ir(1)-N(2) 164.7(2) ; N(1)-Ir(1)-H(1r) 163(2).

Comme le laissait supposer les données RMN, le complexe **II-19** est un hydruure d'iridium (+III) résultant de l'insertion dans la C-H. L'iridium se trouve au centre d'un environnement pseudo-octaédrique, le ligand NNC et l'hydruure H(1r) se situent dans le plan équatorial en trans de l'azote iminophosphorane, alors que le chlorure et le COE occupent les positions axiales. Il est à remarquer que la position de l'hydruure H(1r) a été affinée et conduit à une distance iridium-hydruure Ir(1)-H(1) de 1.59(5) Å, tout à fait dans la plage de longueurs usuellement rencontrée (1.6-1.7 Å). Les distances iridium-azote Ir(1)-N(1) (2.124(5) Å) et Ir(1)-N(2) (2.131(5) Å) correspondant respectivement à l'iminophosphorane et à la quinoline, sont très voisines. Ceci se comprend facilement car les azotes N(1) et N(2) sont respectivement en trans de l'hydruure H(1) et du carbone C(27) qui ont des influences trans similaires. La longueur de la double liaison C(28)-C(35) (1.404(8) Å) du COE coordonné à l'iridium est quant à elle plus longue que dans le COE libre (1.332(7) Å) traduisant une rétrodonation du métal vers le ligand.<sup>32</sup> La liaison Ir(1)-Cl(1) (2.426(2) Å) est significativement plus courte (environ 0.1 Å) que dans les complexes d'iridium analogues avec l'hydruure en trans du chlorure.<sup>30</sup> Dans notre cas, le chlorure en cis de l'hydruure, ne subit pas la forte influence trans de l'hydruure (qui se traduit par un allongement de la liaison M-Cl).

### III- Conclusion et perspectives :

Pour conclure ce chapitre, nous rappellerons les résultats obtenus. La lithiation assistée par un iminophosphorane suivie du piégeage par un électrophile phosphoré, nous a permis d'accéder aux premiers analogues mixtes iminophosphorane~phosphine des ligands de Pfaltz. Cette méthode de synthèse qui utilise comme synthon de départ les sels d'aminophosphonium, a été étendue à la synthèse d'un ligand tridentate hétérotrifonctionnel PNO et d'un ligand tétradente chiral tout à fait original.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons exploré l'activation intramoléculaire de liaison C-H aromatique par l'iridium(+I). L'activation procède à température ambiante en quelques minutes, sans assistance par l'hydrogène moléculaire par exemple.<sup>33,34</sup> Le complexe hydrure d'iridium cyclométallé obtenu est stable indéfiniment en l'absence d'oxygène et a été caractérisé par toutes les techniques RMN et par diffraction des rayons X.

De nombreuses perspectives sont envisageables à la suite de ces résultats. Tout d'abord, la coordination du ligand mixte bidentate P~N **II-4** au palladium allyle est une étape clé avant d'aborder les tests en catalyse de substitution nucléophile allylique. Les premiers résultats de coordination du ligand tétradente **II-12** vis-à-vis du platine(II) et du ruthénium(II) (non communiqués ici) illustrent un fort encombrement stérique de ce ligand qui rend difficile l'entrée du métal dans la cavité tétradente. Pour abaisser cet encombrement, nous avons exploité la diméthylphénylphosphine moins volumineuse que PPh<sub>3</sub>. La synthèse du sel d'aminophosphonium correspondant se fait très aisément, mais pour le moment l'étape d'ortholithiation dans l'éther pose problème du fait de l'insolubilité de l'iminophosphorane et de l'adduit lithié.

Le complexe hydrure d'iridium **II-19** que nous avons isolé ouvre sur deux principales directions. La première exploiterait de nouveau le fort caractère donneur des iminophosphoranes pour promouvoir l'insertion dans une liaison C-H pour former des complexes pinceurs. Dans cette perspective, la synthèse du sel **II-20** et de l'iminophosphorane correspondant **II-21** (1,3)-bis(iminophosphoranyl)benzène (R=Ph et R\*=(S)-3-méthylbutylamine) a été réalisée (Schéma 2-23) et les essais d'activation C-H sont en cours au laboratoire.

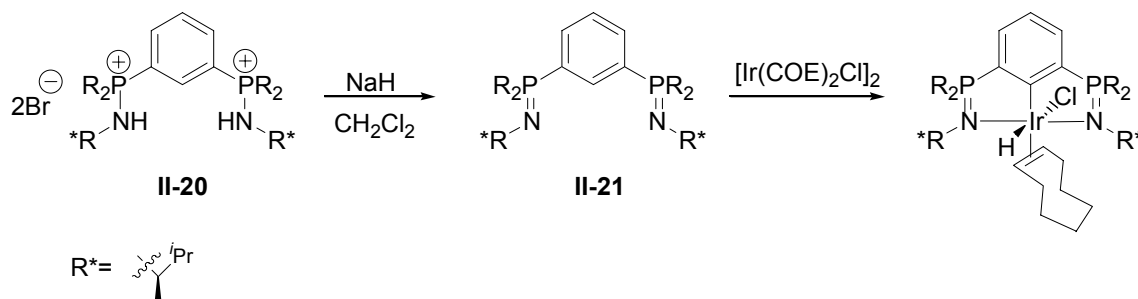


Schéma 2-23

Ayant en main un complexe d'iridium capable de faire de l'activation intramoléculaire, on peut difficilement passer à côté de l'un des plus grand défi de la catalyse moderne à savoir l'activation des alcanes. Dans un premier temps, l'étude de la réactivité des complexes d'iridium **II-16** à **II-19**

vis-à-vis en particulier de l'hydrogène moléculaire <sup>35</sup> permettrait d'isoler le complexe dihydrure **I**, précurseur primordial pour explorer l'activation C-H. <sup>36-39</sup>

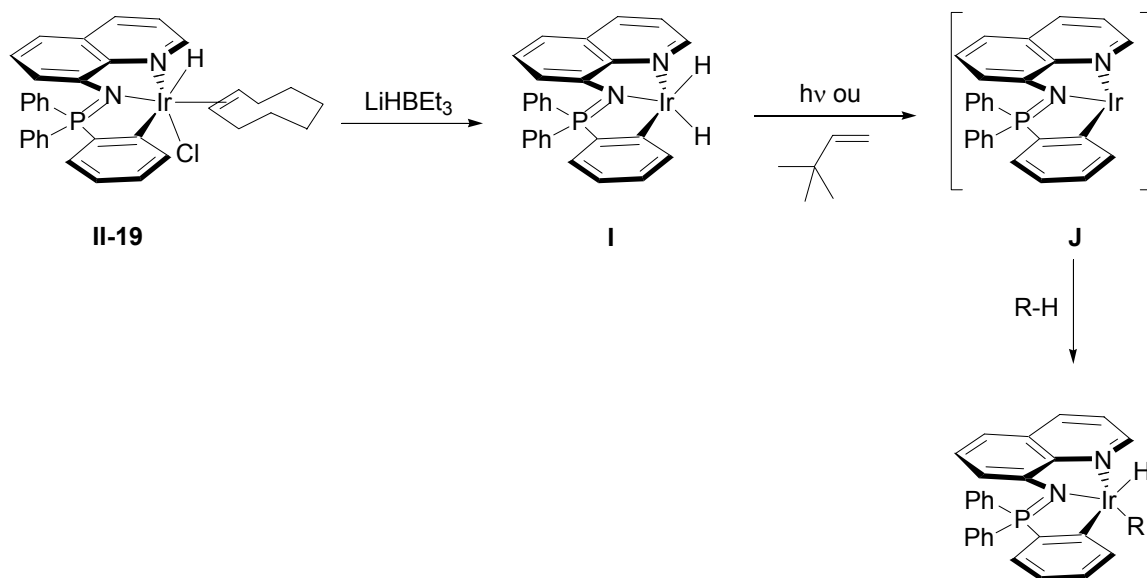


Schéma 2- 24

Le complexe dihydrure **I** ainsi formé peut soit être irradié, soit opposé au tertbutyléthylène (alcène sacrificiel) pour générer une espèce insaturée **J** hautement réactive (Schéma 2- 24). Cette dernière pourra le cas échéant activer les alcanes ou au moins les aromatiques. <sup>40</sup> Néanmoins, même arrivé à ce point, nous ne serions encore qu'à l'échelle stoechiométrique. La réelle difficulté se révèle lorsqu'on souhaite passer en système catalytique (Schéma 2- 25) puisque l'activation si elle a lieu doit nécessairement être suivie de l'élimination des produits. <sup>41-44</sup>

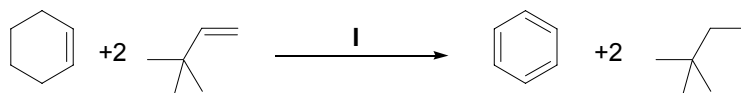


Schéma 2- 25

## Bibliographie :

- (1) Helmchen, G.; Pfaltz, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 336-345.
- (2) Pfaltz, A. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339-345.
- (3) Vonmatt, P.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 566-568.
- (4) Stuckwisch, C. G. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1173-1176.
- (5) Seyferth, D.; Heeren, J. K.; Welch, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 642-643.
- (6) Seyferth, D.; Welch, D. E.; Heeren, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1100-1105.
- (7) Richard, J. J.; Banks, C. V. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 123-125.
- (8) Steiner, A.; Stalke, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1752-1755.
- (9) Wingerter, S.; Pfeiffer, M.; Stey, T.; Bolboaca, M.; Kiefer, W.; Chandrasekhar, V.; Stalke, D. *Organometallics* **2001**, 20, 2730-2735.
- (10) Wingerter, S.; Gornitzka, H.; Bertermann, R.; Pandey, S. K.; Rocha, J.; Stalke, D. *Organometallics* **2000**, 19, 3890-3894.
- (11) Wei, P. R.; Chan, K. T. K.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2003**, 3804-3810.
- (12) Vicente, J.; Abad, J. A.; Clemente, R.; Lopez-Serrano, J.; de Arellano, M. C. R.; Jones, P. G.; Bautista, D. *Organometallics* **2003**, 22, 4248-4259.
- (13) Chan, K. T. K.; Spencer, L. P.; Masuda, J. D.; McCahill, J. S. J.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2004**, 23, 381-390.
- (14) Wingerter, S.; Gornitzka, H.; Bertrand, G.; Stalke, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 173-178.
- (15) Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359-1469.
- (16) Reetz, M. T.; Bohres, E.; Goddard, R. *Chem. Commun.* **1998**, 935-936.
- (17) Tardif, O.; Donnadiou, B.; Reau, R. *C.R. Acad. Sci., Ser. IIC: Chim.* **1998**, 1, 661-666.
- (18) Sauthier, M.; Fornies-Camer, J.; Toupet, L.; Reau, R. *Organometallics* **2000**, 19, 553-562.
- (19) Wang, Z. X.; Qi, C. Y. *Dalton Trans.* **2005**, 996-1001.
- (20) Delapierre, G.; Brunel, J. M.; Constantieux, T.; Buono, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 1345-1352.
- (21) Gros, P.; Fort, Y.; Caubere, P. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3597-3600.
- (22) Landor, S. R.; Fomum, Z. T.; Asobo, P. F.; Landor, P. D.; Johnson, A. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 251-254.
- (23) Peake, D. A.; Oyler, A. R.; Heikkila, K. E.; Liukkonen, R. J.; Engroff, E. C.; Carlson, R. M. *Synth. Commun.* **1983**, 13, 21-26.
- (24) Schmidba, H.; Wolfsber, W. *Chem. Ber. Recl.* **1967**, 100, 1016-1022.
- (25) Leeson, M. A.; Nicholson, B. K.; Olsen, M. R. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 243-251.
- (26) Alper, H. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 385-389.
- (27) Bielsa, R.; Larrea, A.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1724-1736.
- (28) Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403-424.
- (29) Bianchini, C.; Masi, D.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Sabat, M.; Zanolini, F. *Organometallics* **1986**, 5, 2557-2559.
- (30) Hermann, D.; Gandelman, M.; Rozenberg, H.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2002**, 21, 812-818.
- (31) Martin, M.; Sola, E.; Torres, O.; Plou, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2003**, 22, 5406-5417.
- (32) Traetteberg, M. *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1975**, 29, 29-36.
- (33) Gruet, K.; Crabtree, R. H.; Lee, D. H.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2000**, 19, 2228-2232.
- (34) Lee, D. H.; Kwon, H. J.; Patel, P. P.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **1999**, 18, 1615-1621.
- (35) Deutsch, P. P.; Eisenberg, R. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1147-1161.
- (36) Kanzelberger, M.; Singh, B.; Czerw, M.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11017-11018.



- (37) Krogh-Jespersen, K.; Czerw, M.; Summa, N.; Renkema, K. B.; Achord, P. D.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11404-11416.
- (38) Feldman, J. D.; Peters, J. C.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2002**, *21*, 4050-4064.
- (39) Lee, D. W.; Jensen, C. M.; Morales-Morales, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 4744-4749.
- (40) Jones, W. D.; Feher, F. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91-100.
- (41) Burk, M. J.; Crabtree, R. H.; Parnell, C. P.; Uriarte, R. J. *Organometallics* **1984**, *3*, 816-817.
- (42) Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154-162.
- (43) Gottker-Schnetmann, I.; White, P.; Brookhart, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804-1811.
- (44) Zhu, K. M.; Achord, P. D.; Zhang, X. W.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13044-13053.





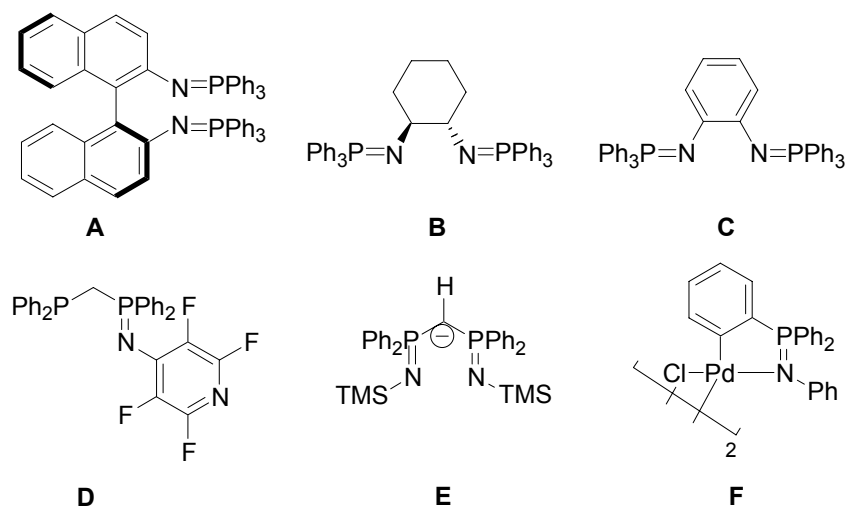
**Chapitre 3 : Utilisation des  
ligands mixtes  
phosphine~iminophosphorane en  
catalyse.**



## Chapitre 3 : Utilisation des ligands mixtes phosphine~iminophosphorane en catalyse

### I- Introduction :

Les aptitudes des iminophosphoranes n'ont été que très peu explorées en catalyse homogène. Les premiers essais ont été rapportés en 1998 par le groupe de Reetz sur la réaction de cyclopropanation du styrène par un complexe de cuivre [Cu(**A**)OTf] (ee=75-90%).<sup>1</sup> En 2002, Réau et coll. montrent l'intérêt du ligand **B** en catalyse de substitution nucléophile allylique au palladium(II).<sup>2,3</sup> Ce même groupe exploite le complexe de nickel (II) incorporant le ligand **C**, dans la polymérisation de l'éthylène.<sup>4</sup> Enfin, on citera les travaux de Roesky et coll. sur l'utilisation des anions bis(iminophosphoranyl)méthanures **E** coordonnés aux lanthanides dans les réactions d'hydroamination et de polymérisation.<sup>5-7</sup>



**Figure 3- 1 :** Ligands et complexes à base d'imino-phosphoranes exploités en catalyse homogène. *A*,<sup>1</sup> *B*,<sup>2,3</sup> *C*,<sup>4</sup> *D*,<sup>8,9</sup> *E*,<sup>5-7</sup> *F*.<sup>10</sup>

En revanche, il n'existe à notre connaissance qu'un seul exemple d'utilisation en catalyse des ligands mixtes P~N incorporant un iminophosphorane **D**. Ce ligand coordonné à une entité ruthénium(cymène) s'est avéré actif en hydrogénation de la cyclohexanone.<sup>8,9</sup>

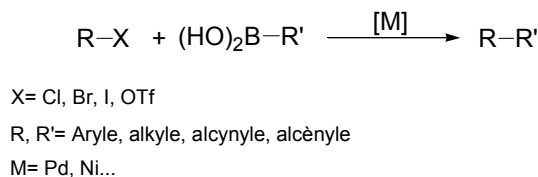
Ce chapitre porte sur l'utilisation des ligands mixtes bidentes et tridentes dérivés de la dppm. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la réaction de couplage croisé de Suzuki Miyaura des chloroarènes avec l'acide boronique et la réduction des cétones par transfert d'hydrure.

## II- Couplage croisé de Suzuki-Miyaura

### II-1- Principe général :

La réaction de Suzuki-Miyaura fait partie de la grande famille des réactions de couplages croisés catalysés par des métaux de transition. Elle met en jeu un acide boronique nucléophile et un

halogénure organique (arène, alcane, alcène ou alcyne), dont le couplage forme une nouvelle liaison C-C (**Schéma 3- 1**).<sup>11-14</sup>

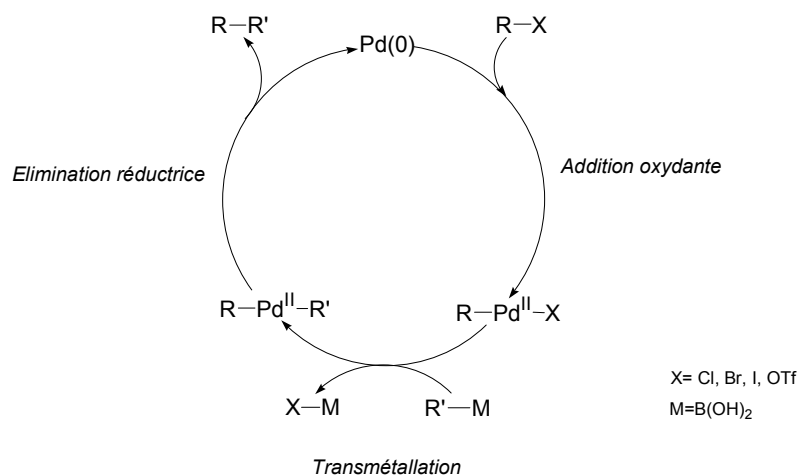


**Schéma 3- 1** : principe général du couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

La stabilité thermique des organoboranes, leur stabilité vis-à-vis l'eau et de l'air et l'innocuité des sous-produits de la réaction de couplage, sont autant d'avantages qui ont contribué à la « démocratisation » de la réaction de Suzuki-Miyaura aussi bien dans le milieu académique qu'industriel.<sup>15</sup> Cependant, la synthèse des organoboranes de départ reste un peu délicate et constitue une des limitations de cette stratégie de synthèse.

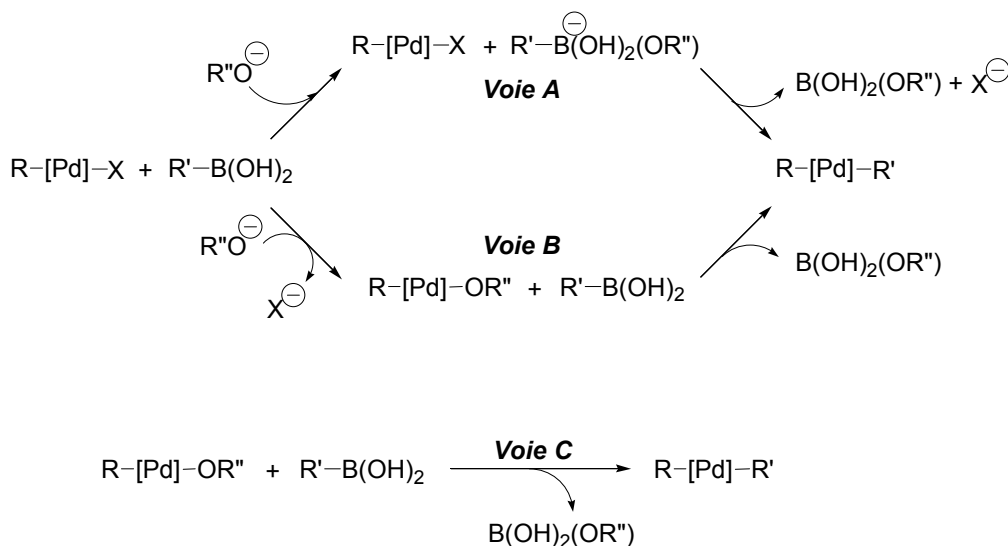
Le couplage de Suzuki-Miyaura met également en jeu un catalyseur à base de métaux de transition. Le palladium sous ses deux degrés d'oxydation (0 et +II) est de loin le métal le plus exploité et le plus efficace pour catalyser ce couplage. C'est pourquoi, la plupart des connaissances mécanistiques (expérimentales et théoriques) concernent le palladium. Un autre protagoniste souvent indispensable au succès de ce couplage est la base ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ...).

Le mécanisme communément admis pour la réaction de couplage croisé catalysée au palladium, comporte trois grandes étapes : l'addition oxydante, la transmétallation et l'élimination réductrice (voir **Figure 3- 2**). Chacune de ces étapes cachent en fait des séquences d'étapes faisant intervenir des échanges de ligands, des isomérisations de la sphère de coordination et une base additionnelle (en général stoechiométrique par rapport aux réactifs). Il apparaît que les étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice sont assez bien comprises alors que l'étape de transmétallation suscite toujours des débats et des études aussi bien théoriques qu'expérimentales. Ceci tient au fait que l'étape de transmétallation dépend énormément des conditions opératoires. En particulier le rôle de la base reste assez ambigu dans l'étape de transmétallation.<sup>16</sup>



**Figure 3- 2** : Mécanisme général du couplage croisé de Suzuki-Miyaura catalysé au palladium.

Une avancée assez importante a été permise par les travaux de Maseras et coll. sur l'investigation du rôle de la base par DFT et ONIOM (méthode mixte Mécanique Quantique et Mécanique Moléculaire).<sup>17</sup> Les trois mécanismes connus de transmétallation (voir **Figure 3- 3**) impliquant la base ont été caractérisés, ce qui a conduit les auteurs à proposer la voie A comme étant la plus probable pour le modèle considéré.

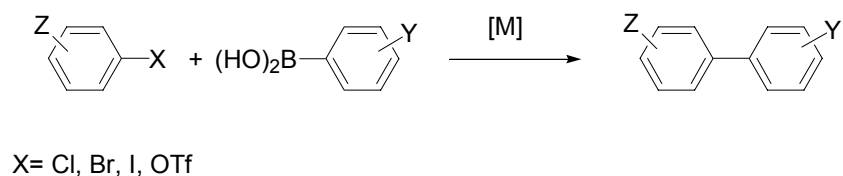


**Figure 3- 3 : Trois chemins réactionnels possibles pour rationaliser le rôle de la base.**

La voie A repose sur la formation d'un « ate » complexe avec la base, plus nucléophile que le borane de départ, donc plus prompt à faire la transmétallation. La voie B suppose un échange de ligand sur le palladium Cl/OR''). Enfin en partant d'un complexe alkoxy de palladium, il est possible d'envisager la voie C. En effet, il a été montré expérimentalement qu'en partant d'un complexe oxo préformé, on pouvait se passer de base pour réaliser la transmétallation.

Enfin en 2006, grâce aux travaux de Maseras et coll., le mécanisme complet de la réaction de Suzuki-Miyaura a été explicité par DFT sur un système modèle vinylborane et bromure vinylique.<sup>18</sup> Le mécanisme trouvé n'est cependant pas général étant donné la dépendance des conditions expérimentales et les différences de réactivité observées entre les substrats aromatiques, vinyliques et aliphatiques.

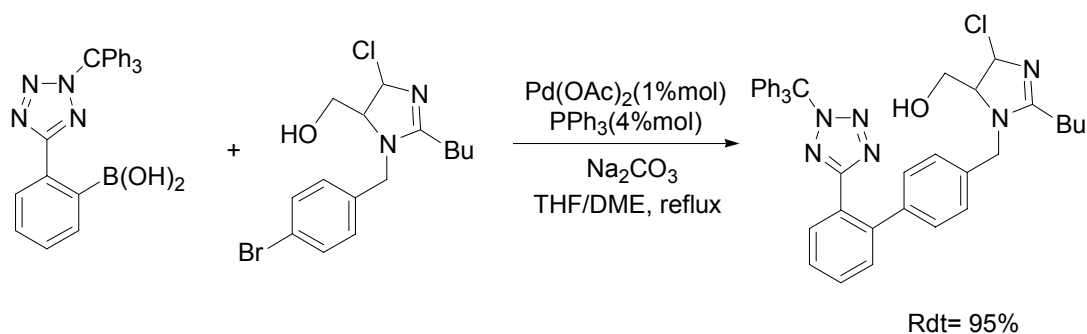
Etant donné la variété de substrats que couvre le couplage de Suzuki Miyaura, nous avons choisi de nous focaliser sur le couplage des acides aryles boroniques avec les halogénures (et triflates) aromatiques (Schéma 3- 2).



*Schéma 3- 2*

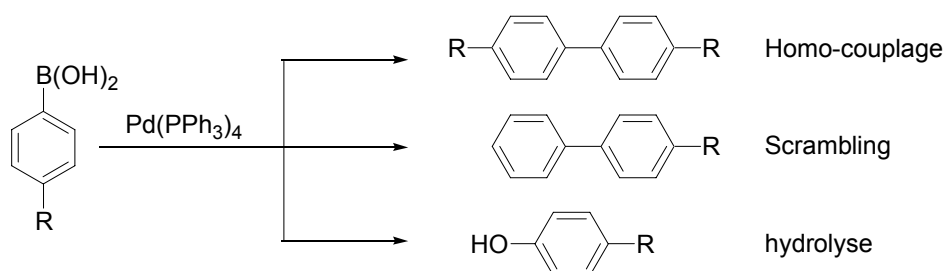
Les biaryles obtenus par ce couplage trouvent diverses applications par exemple en tant que médicaments, matériaux polymères conjugués (conducteurs organiques, optique non linéaire,

etc.). On peut citer notamment un succès du couplage croisé dans la synthèse d'un antagoniste non peptidique du récepteur Angiotensine II catalysée au palladium sur une échelle industrielle.<sup>19</sup>



**Schéma 3- 3 :** synthèse d'un antagoniste non peptidique des récepteurs Angiotensine II. <sup>19</sup>

Les catalyseurs efficaces à base de palladium ne manquent pas et font l'objet de nombreuses revues. Globalement, les points communs entre ces catalyseurs sont : des ligands riches en électrons (phosphines basiques telles que  $P^tBu_3$ )<sup>20-22</sup> pour faciliter l'étape d'addition oxydante (généralement cinétiquement déterminante) et une activité qui dépend de l'halogénure d'aryle ( $I > OTf > Br >> Cl$ ). Il apparaît aussi que la catalyse au palladium souffre de quelques problèmes liés à la formation de produits non désirés issus de réactions secondaires telles que l'homo- couplage de l'acide boronique (**Schéma 3- 4**).



**Schéma 3- 4 :** Réactions secondaires possibles dans le couplage croisé de Suzuki-Miyaura pallado- catalysé. <sup>13</sup>

Les travaux récemment décrits par Amatore et coll. élucident complètement le mécanisme des réactions d'homo- couplage et d'hydrolyse des acides aryles boroniques qui interviennent dans le couplage de Suzuki-Miyaura en présence de dioxygène.<sup>23</sup> Il apparaît que le complexe **1** peroxo de palladium  $[(\eta^2-O_2)Pd(PPh_3)_2]$  formé in situ par action de l'oxygène sur le complexe de palladium (0)  $Pd(PPh_3)_4$ , joue un rôle central dans le couplage oxydant de deux acides arylboroniques. De plus, les études cinétiques par électrochimie et par RMN mettent en évidence la formation séquentielle des intermédiaires **2** et **3** et les calculs DFT confirment la structure de l'adduit **3**.

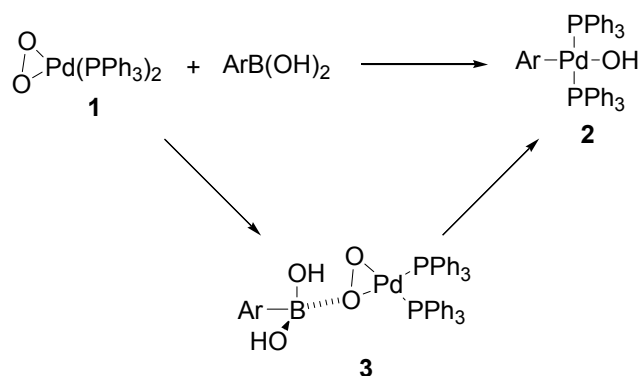
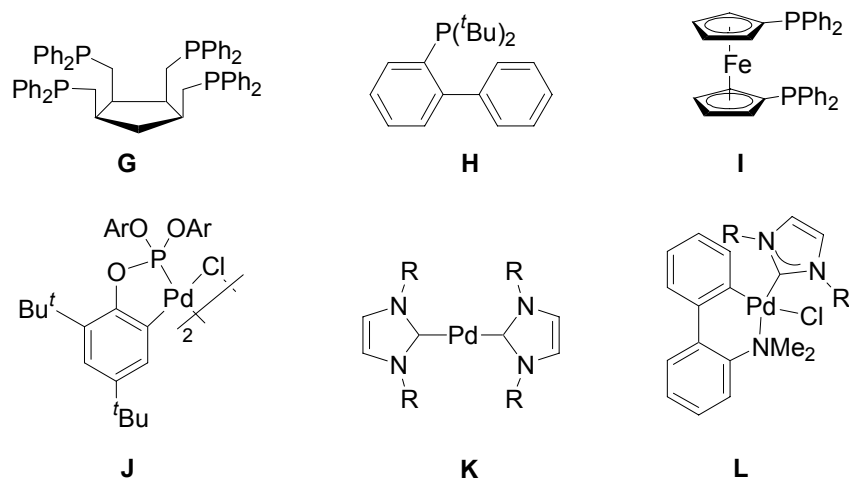


Schéma 3- 5

Après avoir présenté quelques aspects généraux concernant le couplage croisé des halogénures d'aryles, il convient d'aborder plus précisément les systèmes catalytiques intéressants et de pointer les défis qui restent à relever pour cette réaction de couplage croisé.

La gamme de température usuellement explorée pour les couplages croisés va de 20 à 110°C et le meilleur TON a été enregistré (96 millions) avec la tétra- phosphine **G** pour le couplage de dérivés bromés (**Figure 3- 4**).<sup>24-27</sup> Il serait illusoire de penser pouvoir répertorier dans ce manuscrit tous les systèmes catalytiques actifs dans le couplage croisé qui nous intéresse.<sup>13,28,29</sup> C'est pourquoi, nous avons sélectionné quelques ligands et complexes présentant une forte activité dans le couplage croisé de Suzuki-Miyaura des chloroarènes réputés être difficile à coupler aux acides boroniques (voir **Figure 3- 4**).<sup>30</sup>



**Figure 3- 4 :** Quelques systèmes choisis opérants dans le couplage croisé de chlorures d'aryle. Références bibliographiques : **G**;<sup>24-27</sup> **H**;<sup>31,32</sup> **I**;<sup>33-35</sup> **J**;<sup>36,37</sup> **K**;<sup>38,39</sup> **L**.<sup>40</sup>



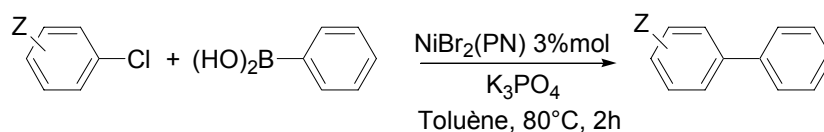
Parmi les défis qui émergent aujourd'hui pour le couplage de Suzuki Miyaura, on peut citer :

- ✦ Coupler les chloroarènes avec des charges de catalyseurs au palladium acceptables (moins de 0.1%)
- ✦ Trouver des systèmes performants avec d'autres métaux moins coûteux que le palladium tels que le nickel.
- ✦ Développer des catalyseurs efficaces pour le couplage énantiosélectif de biaryles et binaphtyles. On retrouve fréquemment ces motifs à chiralité axiale dans les ligands (BINAP, methoxybiphep, etc), les médicaments et les alcaloïdes naturels.<sup>41</sup>
- ✦ Trouver des ligands donneurs autres que les phosphines basiques généralement difficiles à manipuler car très oxydables.

Comme on pouvait s'y attendre, il existe assez peu de catalyseurs à base de nickel décrits dans la littérature, probablement parce que les sources de nickel ne sont pas si variées. Il est important de souligner que l'on dispose de plusieurs précurseurs de palladium aisément manipulables pour les deux degrés d'oxydation stables de ce métal ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{L}_2\text{PdCl}_2$ ...). La situation est bien moins favorable avec le nickel car il existe assez peu de précurseurs de nickel (0). En plus de sa toxicité, le précurseur  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ , a une durée de vie très courte. Quant au précurseur  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , il est thermiquement sensible, craint la lumière et se trouve être très oxydable. Par conséquent, le moyen le plus viable pour la catalyse au nickel est de réduire in situ les complexes de nickel (II) généralement stables (avec DIBAL-H, Zn, *n*BuLi...).

## II-2- Les ligands mixtes phosphine~iminophosphorane en couplage croisé :

Partant du constat que les iminophosphoranes sont des ligands fortement donneurs, il nous a semblé pertinent de tester leur activité catalytique dans le couplage de Suzuki-Miyaura. De plus, nous avons isolé et caractérisé un complexe de nickel très stable à l'air qui semblait être un bon candidat pour ce type de catalyse. Nous avons alors entrepris le couplage de l'acide phénylboronique avec différents chloroarènes substitués, à 80°C dans le toluène en présence de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  comme base.



Z= 4-Ac; 2-CHO; 4-CN; 2-CN; 4-Me

**Schéma 3- 6 :** couplage de Suzuki-Miyaura avec le complexe de nickel **I-12a** incorporant le ligand mixte phosphine~iminophosphorane dérivé de la dppm.

Entrée	Z	Conversion (%) <sup>a</sup>	TON
1	4-Ac	95	32
2	2-CHO <sup>b</sup>	46	15
3	4-CN <sup>b</sup>	82	27
4	2-CN	100	34
5	4-Me <sup>c</sup>	31	10

**Tableau 3- 1 :** Couplage croisé de chloroarènes dans les conditions : 3%mol de complexe de nickel **I-12a**, 80°C dans le toluène pendant 2h sauf mention contraire.

<sup>a</sup> conversion déterminée par GC. <sup>b</sup> 4h de chauffage <sup>c</sup> 24h de chauffage

Les résultats en catalyse montrent que le complexe de nickel **I-12a** est actif pour le couplage de chloroarènes activés par des groupements électroattracteurs. Les TON sont certes très faibles comparés au palladium, mais restent très bons pour des complexes de nickel (II) en l'absence de réducteur fort et de phosphine additionnelle.<sup>33,42,43</sup> Il est important de souligner que nous obtenons moins de 2% de biphenyle résultant de l' homo- couplage de deux acides boroniques.

Enfin, il peut paraître surprenant d'avoir une conversion moyenne avec un arène activé tel que le 2-chlorobenzaldehyde. Mais cette constatation a déjà été faite par Inada et al.<sup>42</sup> avec le complexe NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et une explication basée sur la coordination de l'aldéhyde au nickel a été proposée. Une fois cet intermédiaire formé, l'élimination réductrice devient l'étape limitante (Schéma 3- 7).

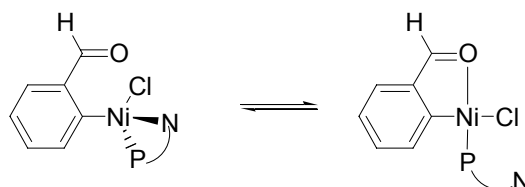


Schéma 3- 7<sup>42</sup>

### III- Transfert d'hydrure sur les cétones : isolation d'un intermédiaire Hydruro-amido de ruthénium

La réaction qui nous intéresse à présent est la réduction des doubles liaisons polaires (C=O pour les cétones ou C=N pour des imines).

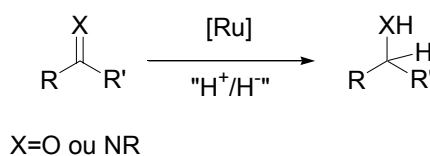


Schéma 3- 8

Usuellement, ce sont les complexes de ruthénium qui sont utilisés pour catalyser cette transformation. Cette dernière consiste formellement à transférer un proton H<sup>+</sup> sur l'atome d'oxygène (ou d'azote) et un hydrure H<sup>-</sup> sur le carbone. Les réactions de réduction des cétones et d'imines se divisent alors en deux grandes familles selon la source de « H<sup>+</sup>/H<sup>-</sup> » : l'hydrogénation sous pression d'hydrogène moléculaire et le transfert d'hydrure. Très souvent, c'est le solvant qui sert d'agent de transfert d'hydrure. Pour illustrer notre propos, nous pouvons utiliser l'exemple

de l'isopropanol qui sert de solvant à la réaction et qui en présence de base constitue une excellente source d'hydrure (voir Figure 3- 5). L'isopropanol en milieu basique existe sous sa forme alcoolate qui peut remplacer un ion chlorure dans la sphère de coordination du ruthénium. Un fois coordonné, l'alcoxo subit une  $\beta$ -élimination réductrice donnant l'acétone et l'hydruo-ruthénium.

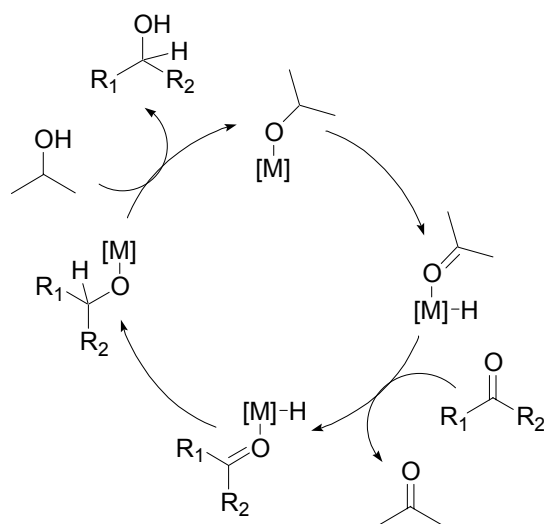
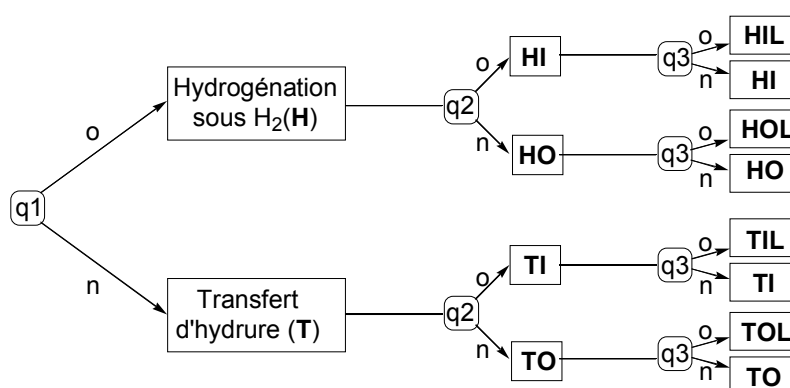


Figure 3- 5

Le cycle présenté plus haut, est un des mécanismes couramment admis pour le transfert d'hydrure, mais il est important de préciser qu'il n'est pas le seul. De façon plus large, il existe un très grand nombre de mécanismes possibles pour la réduction des cétones au ruthénium (par hydrogénation sous pression et par transfert d'hydrure). Une classification très intéressante de ces mécanismes a été proposée par Morris et coll. tenant compte de la source d'hydrogène, la coordination de la cétone directement au ruthénium pour le transfert et l'intervention des autres ligands portés par le ruthénium pour assister le transfert. <sup>44</sup>



**Schéma 3- 9 :** Classification des mécanismes de réduction des doubles polaires extraite de la revue de Clapham et al. <sup>44</sup>

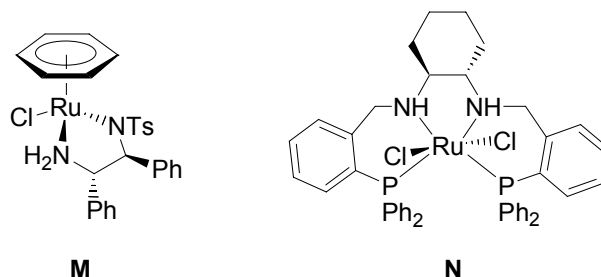
q1 : L'hydrogène moléculaire est-il la source de «  $H^+/H^-$  » ?

q2 : le transfert se fait-il par sphère interne (cétone coordonnée au métal lors du transfert) ?

q3 : Est-ce que le ligand assiste le transfert ?

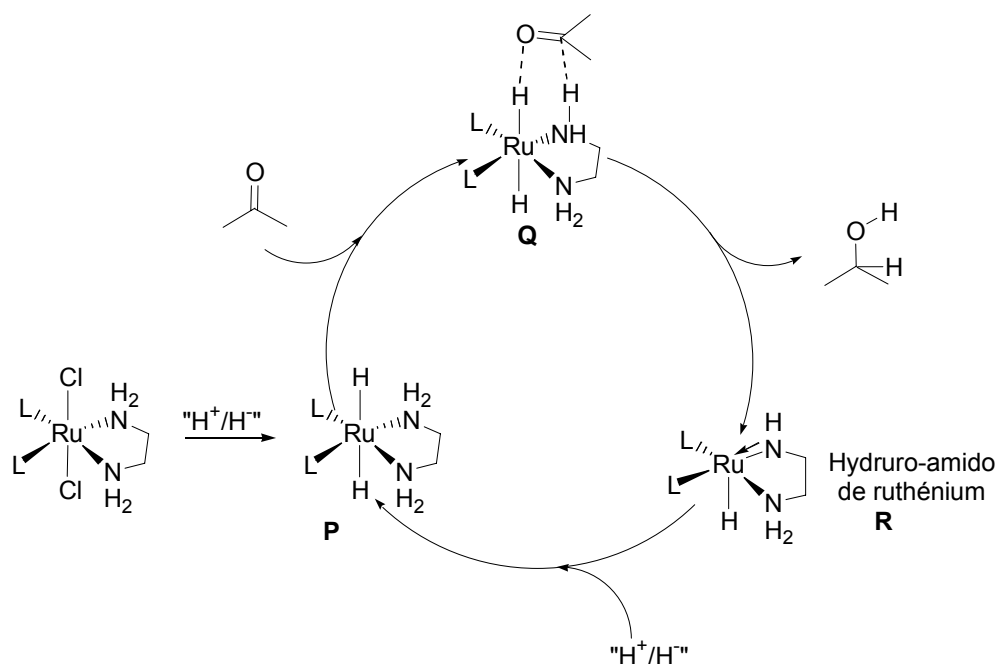
o : oui ; n : non ; I : sphère interne ; O : sphère externe ; L : assistance du ligand

Le point clé dans tous ces mécanismes est la formation intermédiaire de complexes hydruro-ruthénium. Devant la diversité des systèmes catalysant la réaction d'hydrogénation des cétones et les mécanismes envisageables, nous avons choisi de ne pas tous les présenter ici mais de citer quelques revues qui résument l'état de l'art.<sup>44-46</sup> Une part importante des travaux sur la réduction des cétones par les catalyseurs au ruthénium est orientée vers le développement d'inducteurs chiraux. Les systèmes développés par Noyori et ses collaborateurs (**Figure 3- 6**) sont parmi les plus efficaces en induction asymétrique avec des excès énantiomériques supérieurs à 99% et des catalyseurs opérant à température ambiante (**M** et **N** par exemple).<sup>46,47</sup>



**Figure 3- 6 :** Complexes de ruthénium actifs à température ambiante dans la réaction d'hydrogénation des cétones. *M*,<sup>47</sup> *N*.<sup>46</sup>

Ces complexes ont entre autres en commun la présence de groupement amino coordonnés au ruthénium. L'activité remarquable exhibée par ces complexes a été attribuée à « l'effet NH » et rationalisée par un mécanisme où le groupement amino joue un rôle central.<sup>48,49</sup> Je me permets de détailler un peu plus le cas des catalyseurs de Noyori car ils sont impliqués dans un mécanisme non trivial faisant intervenir les ligands du ruthénium. Plus précisément, ce mécanisme (TOL ou HOL) met en jeu un transfert par sphère externe avec l'assistance du ligand amino.

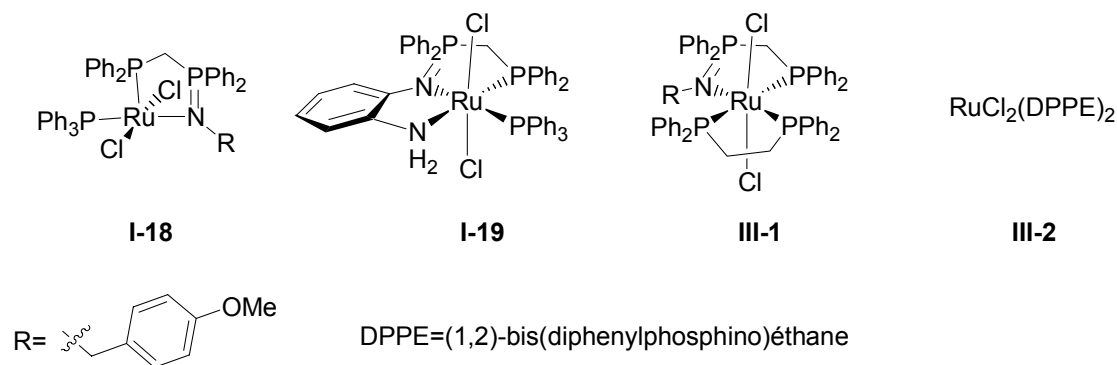


**Figure 3- 7 :** Mécanisme d'hydrogénation des cétones par sphère externe et assistance du ligand amino.<sup>44</sup> «  $H^+/H^-$  » est une source d'hydrure :  $H_2$  moléculaire ou donneur d'hydrogène comme le système isopropanol/base

La cétone approche par la deuxième sphère de coordination du complexe dihydruro-ruthénium pour permettre le transfert d'un hydruure vers le carbone électrophile et un proton amino vers l'oxygène nucléophile (**Q**). La réduction/décoordination de la cétone s'accompagne de la formation d'un complexe hydruro-amido de ruthénium **R**. Ce dernier peut capter un hydruure de la source «  $H^+/H^-$  » pour régénérer le dihydruure de ruthénium de départ **P** et le cycle peut alors recommencer.<sup>50-52</sup> Le mécanisme ainsi proposé repose sur la formation d'un intermédiaire clé : l'hydruro-amido de ruthénium dont la caractérisation n'a pas toujours été aisée. En effet, dans le cas des complexes de Noyori, la présence d'un CH en position  $\alpha$  du groupement amido, entraîne une  $\beta$ -élimination qui rend impossible l'isolation et la caractérisation par diffraction des RX de espèce intermédiaire.<sup>53</sup> Très récemment, afin de valider ces hypothèses, Morris et coll. ont élaboré un ligand analogue à celui de Noyori mais ne comportant pas de CH en position  $\alpha$  ce qui a permis d'isoler et de caractériser l'hydruroamido correspondant.<sup>52,54</sup>

Dans notre étude des propriétés catalytiques des iminophosphoranes, nous nous sommes focalisés sur la réduction des cétones par transfert d'hydruure. L'intérêt du transfert d'hydruure par rapport à l'hydrogénation sous  $H_2$ , est de pouvoir opérer dans des conditions plus douces en évitant en particulier les hautes pressions.

L'étude a porté sur deux complexes de ruthénium **I-18** et **I-19** dont la synthèse et les caractérisations ont été décrites dans le chapitre 1 et sur les complexes **III-1** et **III-2** (Schéma 3-10).



**Schéma 3- 10** : Complexes de ruthénium testés en réduction de cétones par transfert d'hydruure.

Le complexe **III-1** a été obtenu quantitativement par la réaction stoechiométrique du complexe **I-18** de ruthénium à  $16e^-$  avec la diphosphine commerciale DPPE. Le nouveau complexe obtenu se caractérise par 4 sets de signaux en RMN  $^{31}P$  et l'échange de la triphénylphosphine par la DPPE est mis en évidence par un singulet à  $-5$  ppm en RMN  $^{31}P$  (déplacement de  $PPh_3$  libre).

Ayant en main ces complexes de ruthénium (+II), nous avons entrepris de tester leur activité en hydrogénation de cétones par transfert d'hydruure selon les conditions opératoires données au Schéma 3- 11.

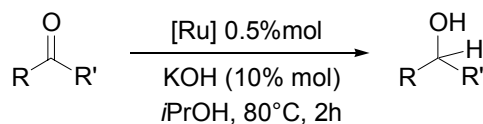


Schéma 3- 11

entrée	complexe	% conversion <sup>a</sup>	TON
1	<b>I-18</b>	92	184
2	<b>I-19</b>	37 <sup>b</sup>	74
3	<b>III-1</b>	99	198
4	<b>III-2</b>	23	46

**Tableau 3- 2 :** Transfert d'hydrure sur l'acétophénone (R=CH<sub>3</sub> et R'=Ph) dans l'isopropanol à 80°C pendant 2h. <sup>a</sup> conversion déterminée par GC et RMN <sup>1</sup>H. <sup>b</sup> conversion après 4h.

Les complexes **I-18** et **III-1** incorporant le ligand bidente phosphine~iminophosphorane présentent de très bons taux de conversion (>90%) après 2h de réaction. A titre de comparaison, nous avons testé le complexe diphosphine de ruthénium **III-2** qui affiche un taux de conversion très modeste après 2h (23%). L'utilisation des ligands mixtes P~N apporte donc une amélioration sensible de l'activité de la famille de catalyseurs de ruthénium exploités ici. En revanche, dans les mêmes conditions de réaction, le complexe **I-19** incorporant le ligand mixte tridente phosphine~iminophosphorane~amine donne une conversion modeste de 37%. Nous avons été surpris et un peu déçus de ce résultat car la coordination d'un groupement amino ne semble pas améliorer l'activité catalytique dans la réaction de transfert d'hydrure sur les cétones.

Nous avons cherché à savoir si cette faible activité catalytique était propre au substrat employé (acétophénone) ou bien si le complexe est tout simplement peu actif dans les conditions opératoires (solvant, température...). L'activité est sensiblement la même avec les substrats neutres ou appauvris (**Tableau 3- 3**).

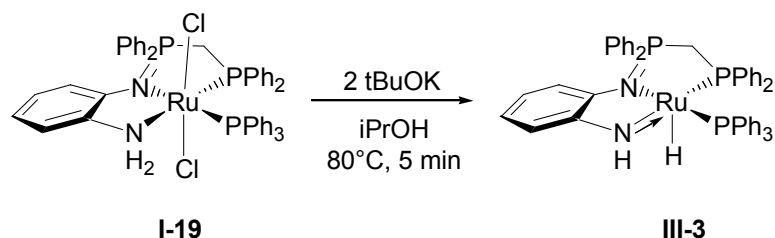
Entrée	R	R'	%conv. (4h)	%conv. (24h)	TON (4h)
1	CH <sub>3</sub>	Ph	37	91	74
2	CH <sub>3</sub>	pF-Ph	50	99	100
3	CH <sub>3</sub>	pMe-Ph	<5%	82	--
4	Ph	Ph	43	92	86
5	CH <sub>3</sub>	2-naphtyl	45	95	90

**Tableau 3- 3 :** transfert d'hydrure sur cétones RR'C=O : catalyseur **I-19** (0.5% mol), solvant : isopropanol, Base : KOH (10% mol).

Le complexe **I-19** comportant un groupement amino coordonné, nous avons cherché à savoir s'il était possible d'isoler une espèce du type hydruro-amido de ruthénium que nous avons évoqué plus haut. De plus, l'absence d'un hydrogène en position α dans la structure même du ligand phosphine~iminophosphorane~amine, nous donnait bon espoir de pouvoir isoler et caractériser

cette espèce. Nous avons alors soumis le complexe dichloro de ruthénium **I-19** aux conditions de la catalyse mais en l'absence de cétone. Après 5 min à 80 degrés, la solution devient rouge et un précipité rouge se forme. L'analyse du brut réactionnel par RMN  $^{31}\text{P}$  révèle la disparition complète du complexe de départ au profit d'une nouvelle espèce phosphorée **III-3** caractérisée par 3 sets de doublets de doublets à 29.7, 57.9 et 74.5 ppm. Le précipité rouge dissout dans le THF présente exactement le même spectre que la solution précédente. **III-3** a été isolé sous forme de solide rouge par filtration sous atmosphère inerte avec un rendement de 60%.

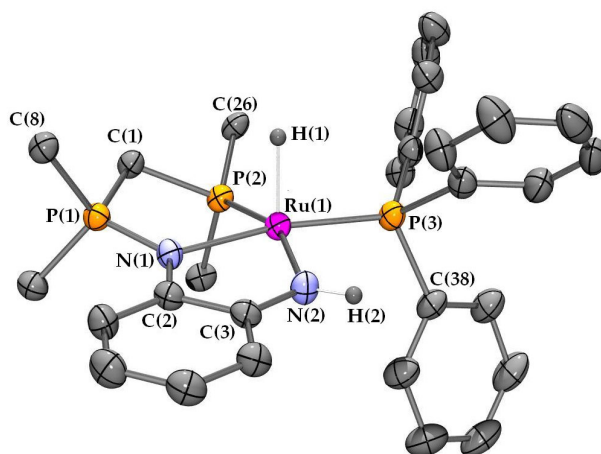
En RMN  $^1\text{H}$ , **III-3** présente en plus des signaux du ligand, un doublet de doublet à -22.9 ppm et un signal large à 5.56 ppm intégrant chacun pour un proton. Le premier déplacement chimique tout à fait caractéristique d'un hydru terminal (sans ligand en position trans), ce qui permet de conclure à la formation d'un complexe hydruo de ruthénium.<sup>55-57</sup> Le signal à 5.56 ppm attribué au proton NH, signifie que **III-3** est un complexe hydruo-amido de ruthénium dont nous pouvons proposer la structure suivante :



**Schéma 3- 12 :** synthèse de l'hydruo-amido de ruthénium à partir du complexe dichloro ruthénium **I-19**.

On peut noter aussi que les deux protons méthyléniques  $\text{PCH}_2\text{P}$ , résonnent à 3.87 et 4.19 ppm sous forme de multiplets. En RMN  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ , ces signaux se simplifient en doublets ( $^2J_{\text{HH}} = 14.3 \text{ Hz}$ ). La différenciation des deux protons constatée par RMN est due à la différence des environnements électroniques des deux protons.

Nous avons également réussi à obtenir des monocristaux de **III-3** par une diffusion éther diéthylique/THF. L'étude par diffraction des RX donne la structure représentée à la **Figure 3- 8**.



**Figure 3- 8 :** vue orpèdre d'une molécule de **III-3**. Les hydrogènes sauf ceux portés par l'azote et le ruthénium et les phényles portés par les phosphores P(1) et P(2) ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : Ru(1)-N(2) 2.031(2) ; Ru(1)-N(1) 2.148(2) ; Ru(1)-P(2) 2.2125(5) ; Ru(1)-P(3) 2.2298(5) ; Ru(1)-H(1) 1.53(2) ; P(1)-N(1) 1.612(2) ; P(1)-C(1) 1.794(2) ;

$P(1)-C(8)$  1.807(2) ;  $P(2)-C(26)$  1.826(2) ;  $P(2)-C(1)$  1.865(2) ;  $P(3)-C(38)$  1.854(2) ;  $N(1)-C(2)$  1.411(2) ;  $N(2)-C(3)$  1.363(2) ;  $N(2)-H(2)$  0.93(2) ;  $C(2)-C(3)$  1.432(3) ;  $N(2)-Ru(1)-N(1)$  77.09(6) ;  $N(2)-Ru(1)-P(2)$  157.91(5) ;  $N(1)-Ru(1)-P(2)$  85.66(4) ;  $N(2)-Ru(1)-P(3)$  94.59(5) ;  $N(1)-Ru(1)-P(3)$  170.54(4) ;  $P(2)-Ru(1)-P(3)$  101.25(2) ;  $N(2)-Ru(1)-H(1)$  113.8(8) ;  $N(1)-Ru(1)-H(1)$  100.2(8) ;  $P(2)-Ru(1)-H(1)$  82.5(7) ;  $P(3)-Ru(1)-H(1)$  87.3(8) ;  $N(1)-P(1)-C(1)$  105.77(8) ;  $C(3)-N(2)-Ru(1)$  118.7(1) ;  $C(3)-N(2)-H(2)$  113(1) ;  $Ru(1)-N(2)-H(2)$  127(1).

La structure obtenue à l'état solide est bien en accord avec celle proposée sur la base des données RMN. Il est important de préciser que la qualité des données de diffraction nous a permis d'affiner les positions des hydrogènes H(1) et H(2) portés respectivement par le ruthénium et l'azote N(2). Les angles  $P(3)-Ru(1)-N(1)$  (170.54(4)) et  $N(2)-Ru(1)-P(2)$  (157.91(5)) suggèrent une géométrie pyramide à base carrée distordue. En premier lieu, si on compare les structures de l'hydruro-amido **III-3** et du dichloro **I-19** (présentée au chapitre 1), on peut noter que les distances ruthénium-phosphore et ruthénium-azote N(2) varient assez peu. Les bouleversements structuraux majeurs concernent l'azote N(2), qui était de type amino dans **I-19** et devient amido dans **III-3**.

De manière plus quantitative, on peut voir que la somme des angles autour de l'azote N(2) (359(1)) atteste de la géométrie trigonale plane de cet azote hybridé  $sp^2$ . De plus, la liaison  $Ru(1)-N(2)$  dans le complexe hydruro-amido **III-3** (2.031(2)) est plus courte de 0.15 Å comparée à la même liaison dans le complexe dichloro **I-19** (2.181(4)). Ces observations sont cohérentes avec une donation de type  $\pi$  de l'azote amido N(2) vers le ruthénium. Cette donation  $\pi$  qui vient s'ajouter à la liaison  $\sigma$   $Ru(1)-N(2)$  déjà présente, renforce l'interaction azote-ruthénium entraînant alors le raccourcissement notable de cette liaison.

Comme on pouvait s'y attendre, le ligand ayant le plus fort effet trans c'est-à-dire l'hydrure H(1), occupe la position axiale terminale (sans ligand en position trans). La distance  $Ru(1)-H(1)$  de 1.53(2) Å se trouve dans la gamme usuelle de longueur de liaison ruthénium hydrure.<sup>55,56</sup>

En termes de stabilité, ce nouveau complexe hydruro-amido de ruthénium **III-3** est très stable en l'absence d'oxygène, et peut être conservé en solution ou à l'état solide sous argon pendant plusieurs semaines sans dégradation. Le complexe **III-3** en solution dans le toluène, chauffé à 100°C pendant une semaine, n'évolue quasiment pas. La remarquable stabilité du complexe est liée en particulier à l'impossibilité de subir une  $\beta$ -élimination comme c'est le cas pour les complexes hydruro-amido de ruthénium développés par Noyori. Néanmoins, un intermédiaire stable n'est pas un avantage en catalyse.

Ayant isolé et caractérisé **III-3**, nous l'avons testé en catalyse d'hydrogénation de cétones. Une conversion de 30% a été évaluée après 4h, tout à fait comparable à celle obtenue avec le complexe **I-19** (37%). Si on imagine que le mécanisme de la catalyse d'hydrogénation est de type sphère externe avec assistance du ligand amino (TOL), alors on doit passer intermédiairement par le complexe dihydrure de ruthénium, espèce capable de transférer «  $H^+$  et  $H^-$  ». Nous avons tenté de synthétiser le complexe dihydrure correspondant, sous pression d'hydrogène ou avec un borohydrure, mais sans succès. Ayant peu d'éléments mécanistiques en main, on peut seulement



supposer que la conversion hydruro-amido de ruthénium en complexe dihydrure de ruthénium est trop coûteuse en énergie. Par conséquent, le mécanisme par sphère externe TOL semble peu probable pour le complexe **I-19**.

## IV- Conclusion et perspectives

Les ligands bidentes mixtes P,N dérivés de la dppm se sont avérés efficaces dans la réaction de couplage croisé de Suzuki Miyaura des chloroarènes activés. De plus, l'utilisation de complexes de nickel dans ce type de couplage reste plutôt rare et constitue un résultat encourageant dans la perspective de trouver des systèmes moins coûteux que le palladium.

Les complexes de ruthénium ligands mixtes bidentes P, N sont de bons catalyseurs de la réaction de transfert d'hydrure sur les cétones benzyliques. Les activités observées sont comparables à celles de Cadierno avec des systèmes analogues de ruthénium. L'étude du complexe de ruthénium **I-19** incorporant le ligand tridentate phosphine~iminophosphorane~amine montre une activité assez modeste dans cette même réaction, mais nous a permis d'isoler et de caractériser complètement un complexe hydruro-amido de ruthénium assez rare.<sup>58</sup> La remarquable stabilité de cet intermédiaire nous a donné l'opportunité de le cristalliser et de l'analyser par diffraction des RX. Il reste à élucider le rôle joué par ce complexe très sensible à l'oxygène, dans la réaction de transfert d'hydrure sur les cétones.

Du fait de leur fort caractère donneur, les iminophosphoranes sont des ligands prometteurs pour les réactions d'activation CH catalysées à l'iridium par exemple. Nous avons d'ailleurs eu l'occasion d'exploiter cette propriété pour isoler un complexe hydrure d'iridium résultant de l'insertion d'un iridium (+I) dans une CH aromatique (voir Chapitre 2).

Concernant l'activité des ligands phosphine - iminophosphorane analogues de Pfaltz **II-3** (voir Chapitre 2), nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'explorer leur activité catalytique dans la réaction de substitution nucléophile allylique au palladium. Pour finir, j'évoquerai un résultat préliminaire avec des complexes de nickel impliquant les ligands **II-3**. D'après les premiers tests réalisés récemment au laboratoire par Christian Klemps, ces complexes sont très actifs en oligomérisation de l'éthylène pour donner sélectivement le produit de dimérisation.

Bien entendu, la plus grande partie du travail en catalyse reste à faire puisqu'il faut étudier les ligands chiraux dans les processus catalytiques tels que la substitution nucléophile allylique (au palladium), l'hydrogénation des cétones (au ruthénium) et des alcènes (au rhodium).

## Bibliographie :

- (1) Reetz, M. T.; Bohres, E.; Goddard, R. *Chem. Commun.* **1998**, 935-936.
- (2) Tardif, O.; Donnadieu, B.; Reau, R. *C.R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **1998**, 1, 661-666.
- (3) Sauthier, M.; Fornies-Camer, J.; Toupet, L.; Reau, R. *Organometallics* **2000**, 19, 553-562.
- (4) Sauthier, M.; Leca, F.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmao, K.; Queiroz, L. F. T.; Toupet, L.; Reau, R. *New J. Chem.* **2002**, 26, 630-635.
- (5) Gamer, M. T.; Rastatter, M.; Roesky, P. W.; Steffens, A.; Glanz, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3165-3172.
- (6) Panda, T. K.; Zulys, A.; Gainer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2005**, 24, 2197-2202.
- (7) Panda, T. K.; Zulys, A.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5078-5089.
- (8) Cadierno, V.; Crochet, P.; Garcia-Alvarez, J.; Garcia-Garrido, S. E.; Gimeno, J. J. *Organomet. Chem.* **2002**, 663, 32-39.
- (9) Cadierno, V.; Diez, J.; Garcia-Garrido, S. E.; Garcia-Granda, S.; Gimeno, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1465-1472.
- (10) Bielsa, R.; Larrea, A.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1724-1736.
- (11) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- (12) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147-168.
- (13) Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. *Tetrahedron* **2002**, 58, 9633-9695.
- (14) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 83-90.
- (15) Chemler, S. R.; Trauner, D.; Danishefsky, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4544-4568.
- (16) Miyaura, N. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 54-57.
- (17) Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; Ujaque, G.; Maseras, F. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9298-9307.
- (18) Braga, A. A. C.; Ujaque, G.; Maseras, F. *Organometallics* **2006**, 25, 3662-3673.
- (19) Larsen, R. D.; King, A. O.; Chen, C. Y.; Corley, E. G.; Foster, B. S.; Roberts, F. E.; Yang, C. H.; Lieberman, D. R.; Reamer, R. A.; Tschaen, D. M.; Verhoeven, T. R.; Reider, P. J. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6391-6394.
- (20) Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3387-3388.
- (21) Littke, A. F.; Dai, C. Y.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020-4028.
- (22) Netherton, M. R.; Fu, G. C. *Org. Lett.* **2001**, 3, 4295-4298.
- (23) Adamo, C.; Amatore, C.; Ciofini, I.; Jutand, A.; Lakmini, H. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6829-6836.
- (24) Feuerstein, M.; Doucet, H.; Santelli, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6667-6670.
- (25) Feuerstein, M.; Doucet, H.; Santelli, M. *Synlett* **2001**, 1458-1460.
- (26) Feuerstein, M.; Doucet, H.; Santelli, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5659-5662.
- (27) Feuerstein, M.; Laurenti, D.; Bougeant, C.; Doucet, H.; Santelli, M. *Chem. Commun.* **2001**, 325-326.
- (28) Stanforth, S. P. *Tetrahedron* **1998**, 54, 263-303.
- (29) Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359-1469.
- (30) Grushin, V. V.; Alper, H. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1047-1062.
- (31) Old, D. W.; Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722-9723.
- (32) Barder, T. E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4685-4696.
- (33) Saito, S.; Sakai, M.; Miyaura, N. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2993-2996.
- (34) Saito, S.; Ohtani, S.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8024-8030.
- (35) Indolese, A. F. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3513-3516.
- (36) Bedford, R. B.; Cazin, C. S. J. *Chem. Commun.* **2001**, 1540-1541.
- (37) Bedford, R. B.; Cazin, C. S. J.; Coles, S. J.; Gelbrich, T.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E. *Organometallics* **2003**, 22, 2810-2810.

- (38) Bohm, V. P. W.; Gstottmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186-190.
- (39) Gstöttmayr, C. W. K.; Böhm, V. P. W.; Herdtweck, E.; Grosche, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1363.
- (40) Navarro, O.; Kelly, R. A.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16194-16195.
- (41) Baudoin, O. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4223-4229.
- (42) Inada, K.; Miyaura, N. *Tetrahedron* **2000**, 56, 8657-8660.
- (43) Leadbeater, N. E.; Resouly, S. M. *Tetrahedron* **1999**, 55, 11889-11894.
- (44) Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201-2237.
- (45) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97-102.
- (46) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40-73.
- (47) Hannedouche, J.; Clarkson, G. J.; Wills, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 986-987.
- (48) Rautenstrauch, V.; Hoang-Cong, X.; Churlaud, R.; Abdur-Rashid, K.; Morris, R. H. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4954-4967.
- (49) Samec, J. S. M.; Backvall, J. E.; Andersson, P. G.; Brandt, P. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237-248.
- (50) Abdur-Rashid, K.; Faatz, M.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7473-7474.
- (51) Abdur-Rashid, K.; Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Harvey, J. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15104-15118.
- (52) Abbel, R.; Abdur-Rashid, K.; Faatz, M.; Hadzovic, A.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1870-1882.
- (53) Abdur-Rashid, K.; Abbel, R.; Hadzovic, A.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2483-2492.
- (54) Li, T. S.; Churlaud, R.; Lough, A. J.; Abdur-Rashid, K.; Morris, R. H. *Organometallics* **2004**, 23, 6239-6247.
- (55) Hampton, C.; Cullen, W. R.; James, B. R.; Charland, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6918-6919.
- (56) Chaudret, B.; Chung, G.; Eisenstein, O.; Jackson, S. A.; Lahoz, F. J.; Lopez, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2314-2316.
- (57) Christ, M. L.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *Organometallics* **1994**, 13, 3800-3804.
- (58) Boubekur, L.; Ulmer, S.; Ricard, L.; Mezailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics* **2006**, 25, 315-317.

# **Chapitre 4 : Etude de l'oxydation d'iminophosphoranes et de complexes à base d'iminophosphoranes.**



## Chapitre 4 : Etude de l'oxydation d'iminophosphoranes et de complexes à base d'iminophosphoranes

### I- Introduction

Avec l'essor des technologies de communications et de stockage de l'information, il devient aujourd'hui indispensable de développer de nouveaux matériaux moléculaires pour gagner en coût, en flexibilité et en miniaturisation. Même si les systèmes à base de conducteurs organiques restent moins performants que ceux à base de silicium, ils demeurent prometteurs par leur faible coût, leur mise en œuvre facile et leur légèreté. C'est pourquoi, un travail colossal en synthèse est réalisé pour trouver des cibles intéressantes c'est-à-dire capables de capter ou de céder des électrons. On peut classer ces cibles très grossièrement dans deux classes : les polymères conducteurs (polyanilines, polythiophènes, polyacétylènes...) et les complexes « organiques » à transfert de charges combinant un donneur (TTF par exemple) et un accepteur (TCNQ par exemple).

En parcourant la vaste littérature sur ce domaine des conducteurs, on se rend compte que les molécules à base de soufre et d'azote sont très abondantes, alors que l'étude des propriétés de molécules phosphorées est beaucoup plus rare. Les iminophosphoranes sont de très bons donneurs, sont aisément fonctionnalisables donc modulables, ce qui en fait de bons candidats comme conducteurs organiques. Néanmoins avant d'imaginer les utiliser comme conducteurs, il est indispensable d'étudier le radical cation résultant de leur oxydation à un électron (facilité d'obtention, stabilité, etc).

Dans ce chapitre nous tirons profit de la souplesse des méthodes de synthèse des iminophosphoranes pour construire de nouveaux édifices conjugués ayant des applications potentielles dans les matériaux conducteurs. La deuxième partie du chapitre se focalisera sur l'étude d'un complexe de ruthénium (II) par électrochimie et par résonance paramagnétique électronique (RPE) visant à quantifier les propriétés de donation des ligands mixtes PN.

Après une brève description de la synthèse des différents iminophosphoranes, nous étudierons leur oxydation en radical cation par voltammétrie cyclique et par RPE. Même si cette dernière ne constitue pas l'essentiel de cette partie il m'a semblé indispensable d'en rappeler très brièvement le principe et ce qu'on peut extraire d'un spectre. Cette introduction est sans prétention, mais j'espère, aidera le lecteur non familier avec cette technique d'analyse.

Par ailleurs, il est important de préciser que toutes les mesures de RPE, les simulations de spectre et les calculs de constantes de couplage par DFT, ont été réalisés par l'équipe du Professeur Geoffroy à l'Université de Genève.

## II- Brefs rappels sur la RPE :

### II-1- Principe : <sup>1-3</sup>

La RPE est une spectroscopie d'absorption permettant l'analyse des espèces (ions, molécules organiques, complexes, états triplets...) comportant un ou plusieurs électrons non appariés. Nous prendrons, pour simplifier la présentation, le cas d'une espèce avec un seul électron non apparié. Cet électron (caractérisé par son moment de spin électronique) est soumis à un champ magnétique statique  $B_0$ , entraînant une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie par effet Zeeman (Figure 4- 1).

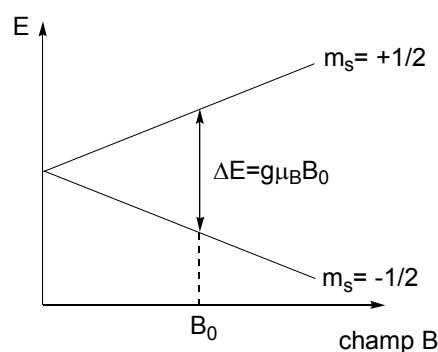


Figure 4- 1

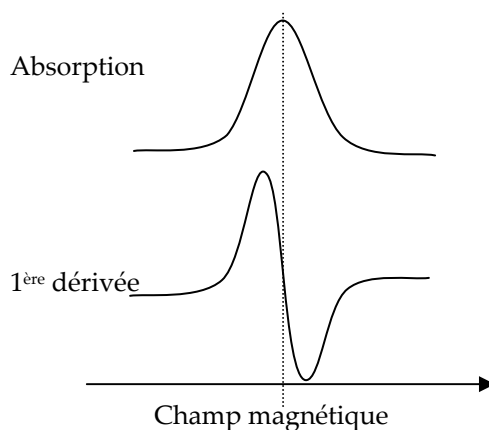
L'application d'une radiation (dans le domaine des micro-ondes pour la RPE 1-10 cm environ) ayant la bonne énergie (ie égale à l'écart entre les niveaux Zeeman) provoque une transition du niveau  $m_s = -1/2$  au niveau  $m_s = +1/2$ . Finalement, la mesure de cette absorption de l'échantillon renseigne bien sûr sur l'écart d'énergie entre les niveaux mais aussi sur l'environnement de l'électron célibataire (processus de relaxation...). Le facteur  $g$  pour des molécules organiques ayant un seul électron non apparié prend usuellement ses valeurs entre 1.8 et 2.2, à comparer au facteur de Landé de l'électron libre qui vaut  $g_e = 2.00232$ .

En pratique, pour enregistrer un spectre RPE, on se place à une fréquence et on balaye en champ magnétique. On retiendra que la sensibilité augmente lorsque la température diminue et/ou lorsque le champ appliqué augmente. Il existe plusieurs zones de fréquences explorées pour les expériences RPE qu'on appelle bande S, bande X, bande K, bande Q et bande W dont la plus utilisée est la bande X.

	$\nu$ (GHz)	$\lambda$ (cm)	B (Gauss) <sup>a</sup>
Bande S	3.0	10.0	1070
Bande X	9.5	3.15	3390
Bande K	23	1.30	8200
Bande Q	35	0.86	12500
Bande W	70	0.43	25000

**Tableau 4- 1 :** champs résonnants correspondants aux différentes bandes de fréquences. <sup>a</sup>: champ calculé pour un facteur  $g=2$

Une expérience de RPE consiste donc à mesurer l'absorption des photons micro-ondes par un échantillon placé dans un champ magnétique statique et sous irradiation micro-ondes. Il se trouve que cette mesure est difficilement exploitable directement à cause du mauvais rapport signal sur bruit. Une astuce connue en traitement du signal consiste à appliquer une modulation d'amplitude qui convertit le signal d'absorption en sa dérivée première (voir **Figure 4- 2**). Cet artifice de traitement est extrêmement efficace puisqu'il permet d'une part d'améliorer le rapport signal/bruit et d'autre part de repérer plus précisément la fréquence de résonance. Il est en effet plus facile de trouver l'intersection d'une courbe avec un axe que de repérer le maximum d'une courbe surtout si elle est fortement élargie (en particulier à cause du temps de relaxation des spins).



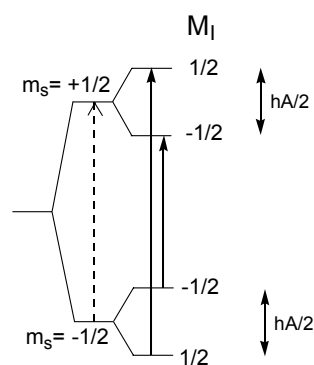
**Figure 4- 2 :** Signal enregistré en RPE : absorption et première dérivée de l'absorption.

La RPE n'est pas limitée à la mesure du facteur  $g$ . Il est également possible dans certains cas (molécules organiques en particulier) de tirer des informations de la structure hyperfine résultant du couplage de l'électron célibataire avec les atomes ayant un spin nucléaire  $I$  non nul. Ces noyaux introduisent une perturbation supplémentaire des niveaux d'énergie due à l'interaction entre le spin électronique et les spins nucléaires. La force de cette interaction est quantifiée par la constante de couplage hyperfin  $A$ . L'hamiltonien total s'écrit :  $\hat{H} = g\mu_B\hat{S}_z + A\hat{S}\cdot\hat{I}$

La première partie de l'hamiltonien correspond à l'interaction du spin électronique avec le champ magnétique caractérisée par le facteur de Landé  $g$  ; le deuxième terme correspond à l'interaction de l'électron avec les noyaux de spins nucléaires non nuls.

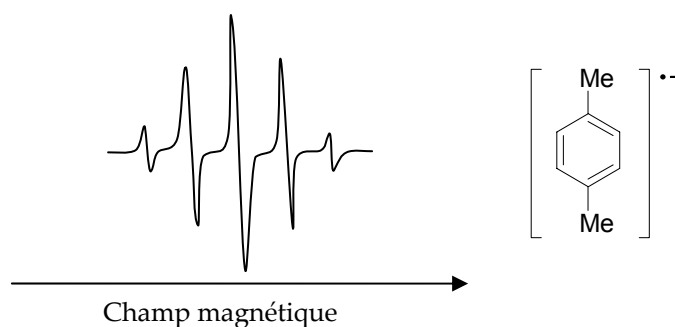
La conséquence sur le spectre sera l'apparition d'une structure hyperfine ie des raies supplémentaires dont l'intensité et le multiplicité se retrouve par le triangle de Pascal. L'écart entre les raies renseigne sur le couplage  $A$  avec les spins nucléaires.





**Figure 4- 3 :** Niveaux d'énergie à champ magnétique non nul constant. (...) Transition en l'absence de couplage hyperfin. (—) Transitions permises dans le cas d'un couplage hyperfin isotrope  $A$  ( $h$  constante de Planck).  $M_I$  est le moment magnétique de spin nucléaire.

Etant donné que le photon a un spin de 1 et que la transition entre niveaux  $m_s = -1/2$  et  $m_s = +1/2$  entraîne une variation de moment angulaire de 1, les transitions permises (conservation du moment angulaire) par les règles de sélections sont :  $\Delta m_s = \pm 1$  et  $\Delta M_I = 0$ .



**Figure 4- 4 :** Spectre RPE de l'anion *p*-xylène. <sup>3</sup>

Le spectre de l'anion *p*-xylène est donné **Figure 4- 4** à titre d'exemple. Cet anion radical se caractérise par 5 pics équidistants en RPE, centré à  $g = 2.0035$  (facteur  $g$  voisin de celui de l'électron libre). Les cinq pics trouvent leur origine dans le couplage hyperfin de l'électron non apparié avec le spin nucléaire des 4 protons aromatiques. Ces 4 protons étant magnétiquement équivalents, on observe une figure de couplage dont la multiplicité est  $(2nI+1)$ , c'est-à-dire un quintuplet. Ce petit raisonnement est transposable à tous les noyaux de spin nucléaire non nuls. En particulier, dans le cas des iminophosphoranes que nous étudierons par la suite, nous observerons également les couplages avec les noyaux  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$  et abondance naturelle 100%) et  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$  et abondance naturelle 99.6%).

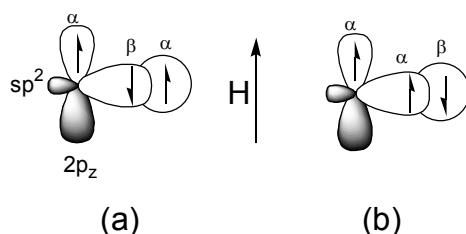
## II-2- Mécanismes du couplage hyperfin :

Le couplage hyperfin isotrope peut avoir trois contributions :

- le contact de Fermi
- la polarisation de spin
- couplage spin-orbite

La première contribution résulte de l'interaction entre le spin nucléaire et la densité de spin dans l'orbitale de valence s.

La deuxième contribution est essentielle puisqu'elle permet de comprendre le couplage observé expérimentalement entre l'électron non apparié et les hydrogènes occupant le plan nodal des radicaux  $\pi$ . En effet, considérons un fragment C-H d'un système conjugué avec un électron non apparié de spin  $\alpha$  dans l'orbitale  $p_z$  du carbone. La densité de spin  $q_i$  dans une région  $i$  de la molécule est l'écart entre les densités de probabilités de trouver les spins  $\alpha$  et les spins  $\beta$  dans la région  $i$  ( $q_i = P_i(\alpha) - P_i(\beta)$ ). Dans les radicaux organiques  $\pi$ , la densité de spin se trouve sur les carbones (orbitales  $2p_z$ ) mais pas sur les hydrogènes pour des raisons de symétrie. A première vue il n'y a pas de raison d'observer un couplage entre l'électron et les spins nucléaires des hydrogènes adjacents puisqu'ils ne comportent pas de densité de spin. Néanmoins, on peut envisager deux possibilités de placer les électrons  $\alpha$  et  $\beta$  de la liaison  $\sigma(C-H)$ , comme schématisé sur la Figure 4- 5.



**Figure 4- 5 :** Configurations des spins électroniques dans l'orbitale  $2p_z$  et l'orbitale liante  $\sigma(C-H)$ . (a) Spins dans la  $2p_z$  et la  $\sigma(C-H)$  anti-parallèles. (b) Spins dans la  $2p_z$  et la  $\sigma(C-H)$  parallèles.

Les deux configurations (a) et (b) semblent équiprobables, mais d'après la règle de Hund la configuration de l'état fondamental est celle où les spins occupant deux orbitales distinctes (ici  $2p_z$  et la  $\sigma(C-H)$ ) sont parallèles. Par conséquent, la configuration (b) devient la plus probable, ce qui induit un excès de densité de spin (ie excès de spin  $\beta$  par rapport à  $\alpha$ ) sur le proton. On assiste alors à un couplage entre l'excès de densité de spin sur le proton et le spin nucléaire de ce même proton. Cet effet de polarisation de spin qui donne naissance au couplage entre l'électron et le spin nucléaire du proton est un des mécanismes de couplage les plus importants pour les radicaux organiques de type  $\pi$  puisqu'il est très largement prépondérant et permet d'extraire des informations extrêmement intéressantes des spectres RPE.

Le dernier mécanisme par couplage spin-orbite qui est prépondérant pour les éléments lourds, est en revanche un mécanisme négligeable pour les radicaux organiques.

### II-3- Le mot de la fin :

Nous avons parlé jusqu'à présent sans vraiment le dire de la RPE dans les conditions isotropes c'est-à-dire indépendantes de l'orientation du système de spin. Cette situation est vérifiée pour les échantillons en solution diluée de faible viscosité et les paramètres importants exploités en RPE (facteur  $g$  et constante hyperfine  $A$ ) sont alors des scalaires. Mais il est également possible

d'enregistrer des spectres RPE sur des solides cristallins, sur des échantillons en matrice ou tout simplement en solution gelée. Dans ces cas, le facteur  $g$  et les constantes de couplage peuvent devenir anisotropes et il convient alors de les décrire sous forme de matrice. La détermination de ces paramètres est assez complexe et dépasse largement le cadre de cette brève introduction de la RPE.

Dans les résultats que nous présenterons, nous exploiterons très souvent la SOMO (Semi Occupied Molecular Orbital) pour discuter de la localisation de l'électron. Pour être rigoureux, il faudrait utiliser la densité de spin qui représente une réalité physique, c'est-à-dire comme nous l'avions défini plus haut, l'écart entre les densités de probabilités de trouver des spins  $\alpha$  et  $\beta$  dans une région de la molécule. Dans les cas qui nous intéressent, et dans beaucoup de cas non pathologiques, la SOMO et la densité de spin se confondent en valeur absolue.

### III- Oxydation des ligands

#### III-1- Iminophosphorane : mise en évidence de la dimérisation par RPE

La première étude de l'oxydation des iminophosphoranes remonte à 1977 <sup>4</sup> et a permis de montrer que la fonction P=N dans Ph<sub>3</sub>P=NPh pouvait être oxydée à un électron pour donner le radical cation correspondant. L'analyse du radical cation par RPE et électrochimie a mis en évidence la nature instable de cette espèce. L'allure du spectre RPE a conduit les auteurs à proposer une espèce radicalaire couplant avec deux noyaux équivalents de spin 1 et deux noyaux de spins  $\frac{1}{2}$ , mais aucune structure précise n'a été proposée pour rationaliser les résultats obtenus. L'oxydation menée dans l'acétonitrile les a conduit à suggérer la dégradation de l'espèce radical cation en oxyde de triphénylphosphine et aniline.

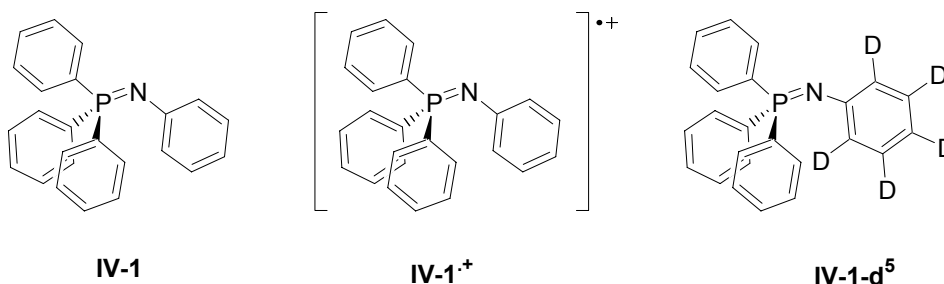
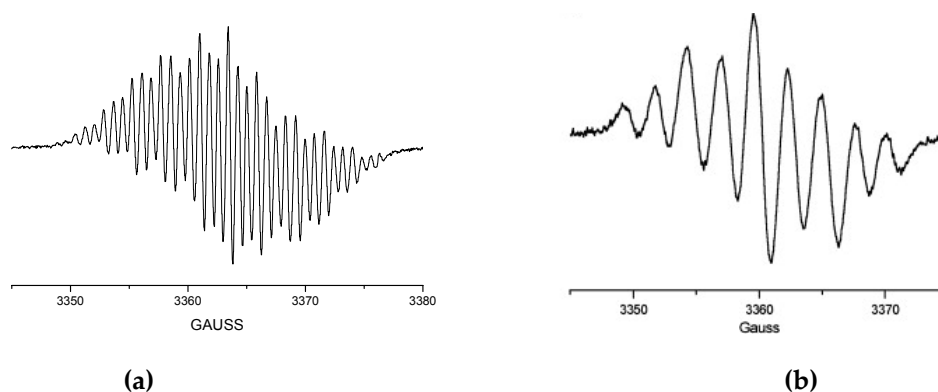


Schéma 4- 1

Il nous a semblé intéressant d'étudier le radical cation de l'iminophosphorane substitué phényle pour tenter de comprendre les résultats précédents.

La première vague d'oxydation de IV-1 est irréversible (solvant : dichlorométhane, sel de fond :  $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ) et située à 0.8 V (vs. ESC). L'étude en RPE a pu être menée par oxydation électrochimique de IV-1 en IV-1•+ dans le dichlorométhane et dont un spectre ( $T=300\text{K}$ ) est donné à la Figure 4- 6 (a). L'espèce radical cation modérément persistante à température ambiante, a pu être détectée 20 min après coupure du potentiostat. Elle est caractérisée par un facteur  $g$  de 2.0038 caractéristique d'une espèce organique avec un seul électron non apparié.



**Figure 4- 6 :** Spectre RPE enregistré à  $T=300K$  pour le radical obtenu par oxydation électrochimique dans le dichlorométhane de **IV-1** (spectre (a) à  $\nu=9432$  MHz) et de **IV-1-d<sup>5</sup>** (spectre (b) à  $\nu=9425$  MHz).

Une autre information intéressante est extraite des constantes de couplages hyperfins. Mais devant la complexité du spectre, nous avons exploité la deutération du noyau aromatique porté par l'azote pour simplifier le problème. Le spectre obtenu comporte neuf raies centrées à 3360 G ie correspondant à un facteur g de 2.0040. Si on considère que l'électron est couplé avec un noyau de phosphore  $^{31}\text{P}$  de spin  $\frac{1}{2}$  et un noyau d'azote  $^{14}\text{N}$  de spin 1, on s'attend à observer 6 raies  $((2n(\text{N}).I_{\text{N}}+1)*(2n(\text{P}).I_{\text{P}}+1)=3*2=6)$ . Les premiers travaux de Woerner et al sur le radical cation **IV-1<sup>•+</sup>** les ont conduits à proposer que l'électron non apparié était couplé avec deux noyaux équivalents de spin  $\frac{1}{2}$  et deux noyaux équivalents de spin 1, sans préciser la nature de ces noyaux. Partant de l'hypothèse que ces noyaux étaient le phosphore et l'azote, nous avons simulé un spectre résultant du couplage d'un électron avec deux noyaux d'azote  $^{14}\text{N}$  et deux noyaux de phosphore  $^{31}\text{P}$ . Un facteur 2 entre les constantes de couplage hyperfin  $A_{\text{N}}$  et  $A_{\text{P}}$ , entraîne des chevauchements de pics d'absorption. Ceci a permis de reproduire les neufs raies observées expérimentalement au lieu des 15 attendues. Le spectre à 9 raies de **IV-1-d<sup>5</sup>** nous a permis d'extraire les constantes de couplages hyperfins avec le phosphore  $^{31}\text{P}$  et l'azote  $^{14}\text{N}$  qui valent respectivement 5.4G et 2.6G. Nous avons ensuite fait l'hypothèse que la deutération avait peu d'effet sur les constantes de couplage avec le phosphore et l'azote, afin de simuler le spectre de l'espèce non deutérée **IV-1** et extraire tous les couplages hyperfins. Ainsi l'adjonction d'une constante de couplage hyperfin avec 2 protons équivalents (1.6G) et une autre constante de couplage de 0.8G avec 4 autres protons équivalents, conduit à un spectre simulé en accord satisfaisant avec celui obtenu expérimentalement.

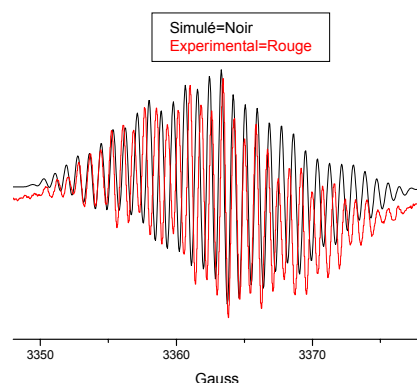


Figure 4- 7 : spectre RPE obtenu par oxydation électrochimique de **IV-1** (en rouge) et spectre simulé (en noir).

Au niveau « chimique », une suggestion raisonnable pour rationaliser ce spectre est une espèce radicalaire dimérique **IV-2<sup>•+</sup>** résultant de la réaction entre un radical cation monomère et un iminophosphorane non oxydé.

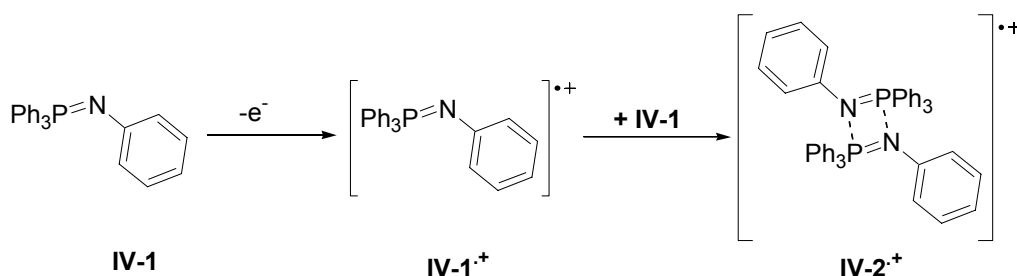


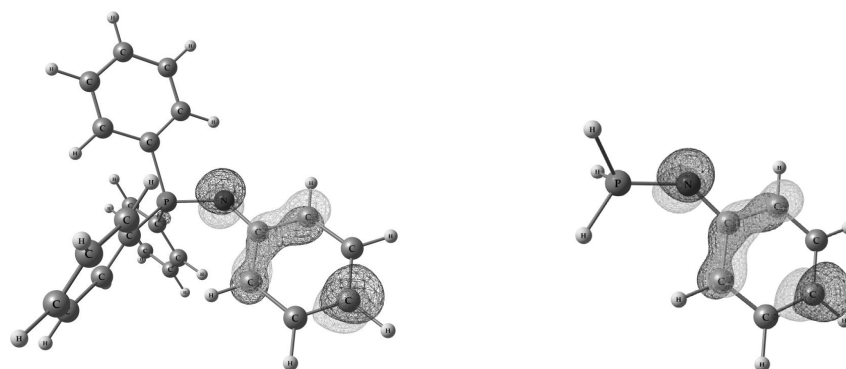
Schéma 4- 2

Etant donné l'instabilité de l'espèce oxydée, nous avons renoncé à l'isoler pour la cristalliser. Une étude par DFT (avec le programme Gaussian 03) <sup>5</sup> est néanmoins possible pour avoir une idée de la structure du dimère et avoir plus de précision sur la localisation de la densité de spin dans la molécule. Nous avons mené des calculs d'optimisation de structure, de populations et de constantes de couplages hyperfins avec la fonctionnelle uB3lyp <sup>6-8</sup> et comme base 6-31G\*. <sup>9-11</sup> Là encore, nous adopterons la nomenclature des chiffres romains pour les structures calculées.

Le radical cation **IV-1<sup>•+</sup>** a été calculé d'une part avec tous les phényles et d'autre part en remplaçant les phényles du phosphore par des hydrogènes (**IV-I<sup>•+</sup>**). Les structures ainsi optimisées sont des minima d'énergie (vérifié par analyse des fréquences de vibrations) et présentent très peu de différences au niveau de la SOMO (**Figure 4- 8**) et des constantes de couplage hyperfin (**Tableau 4- 2**).

	Par calcul DFT			Exp
Noyau	IV-1 <sup>•+</sup>	IV-I <sup>•+</sup>	IV-II <sup>•+</sup>	IV-2 <sup>•+</sup> <sup>b</sup>
<sup>31</sup> P	-14.7 (1)	-18.7 (1)	-5.5 (2)	(-)5.4 (2)
<sup>14</sup> N	7.6 (1)	6.3 (1)	3.8 (2)	2.6 (2)
<sup>1</sup> H	-6.3 (1)	-6.2 (1)	-4.7 (2)	(-)1.6 (2)
	-5.7 (1)	-5.2 (1)	-2.8 (4)	(-)0.8 (4)
	2.4 (1)	2.3 (1)		
	2.0 (1)	1.6 (1)		
	-8.5 (1)	-9.4 (1)		

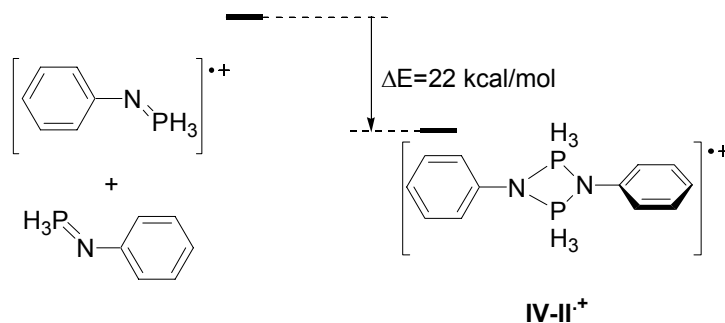
**Tableau 4- 2 :** Constantes de couplages hyperfins (en Gauss) pour les monomères et dimères de radicaux cations. <sup>a</sup> nous avons indiqué à côté des constantes de couplage hyperfin, le nombre de noyaux équivalents entre parenthèses. <sup>b</sup> seule la valeur absolue des constantes est connue expérimentalement.



**Figure 4- 8 :** Représentation des SOMO des radicaux cations IV-1<sup>•+</sup> (à gauche) et IV-I<sup>•+</sup> (à droite).

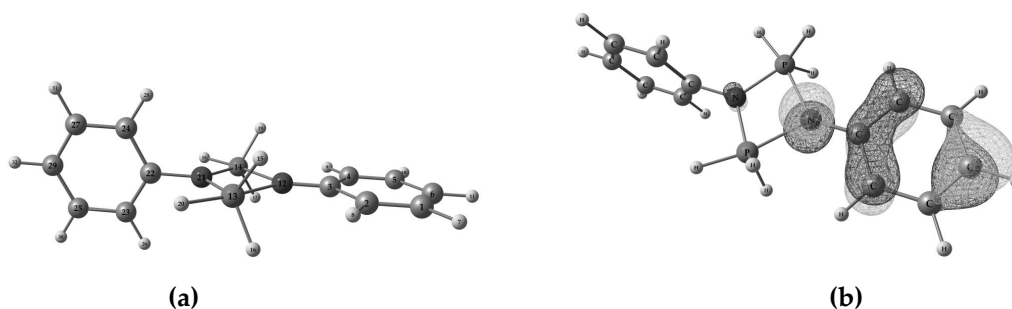
Dans la mesure où la structure modèle IV-I<sup>•+</sup> est en très bon accord avec la structure complète IV-1<sup>•+</sup> et que l'essentiel de la densité de spin se trouve sur l'azote et le groupement aromatique, on adoptera par la suite pour « alléger » les calculs, des structures modèles simplifiées où les phényles portés par le phosphore seront remplacés par des hydrogènes.

Par ailleurs, nous avons comparé les énergies de la structure dimère IV-II<sup>•+</sup> d'une part et la somme des énergies de IV-I<sup>•+</sup> et de IV-I pris séparément d'autre part, ce qui nous permet de conclure que la dimérisation apporte une stabilisation de 22kcal/mol.



**Figure 4- 9**

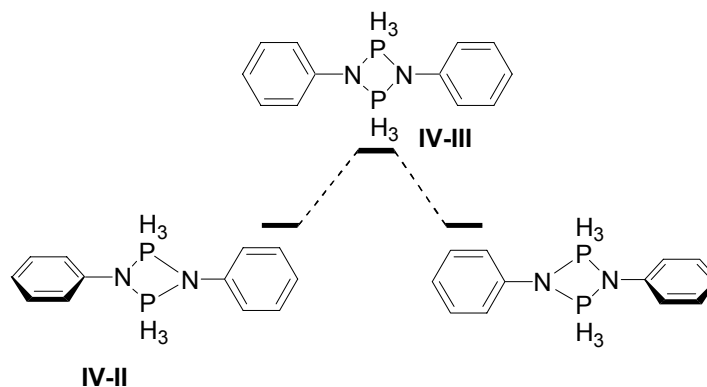
Si on se focalise à présent sur le minimum trouvé pour le dimère **IV-2<sup>+</sup>**, celui-ci correspond à une structure où les deux phényles portés par les azotes occupent des plans orthogonaux (**Figure 4-10 (a)**). Bien que tous deux soient plans, les deux atomes d'azote ne sont pas équivalents dans cette structure. En effet, les distances azote-carbone C<sub>22</sub>-N<sub>21</sub> et C<sub>3</sub>-N<sub>12</sub> sont respectivement 1.441 Å et 1.333 Å et les distances azote-phosphore P<sub>14</sub>-N<sub>21</sub> (ou P<sub>13</sub>-N<sub>21</sub>) et P<sub>14</sub>-N<sub>12</sub> (ou P<sub>13</sub>-N<sub>12</sub>) valent respectivement 1.723 Å et 1.933 Å.



**Figure 4- 10 :** Structure **IV-II<sup>+</sup>** optimisée par DFT (fonctionnelle : *ub3lyp*, bases : 6-31G<sup>\*</sup>) : (a) Minimum trouvé, (b) SOMO du système.

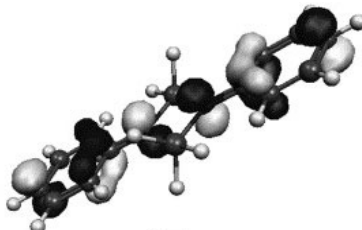
De plus, les distances carbone-carbone sont quasi identiques (1.395Å) dans le cycle aromatique (A) lié à N<sub>21</sub>, alors qu'elles diffèrent significativement dans le cycle (B) lié à N<sub>12</sub> (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> : 1.442 Å, C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> : 1.379 Å, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> : 1.408 Å). Le cycle (A) est bien aromatique alors que le cycle (B) s'apparente plutôt à une structure « quinonique ». L'examen de la SOMO du dimère montre que la densité de spin se trouve essentiellement sur l'azote N<sub>12</sub> et sur les carbones du cycle (B).

Si les deux sous-unités de ce dimère ne sont pas équivalentes, il paraît paradoxal qu'il existe un couplage hyperfin avec deux azotes (et deux phosphores) magnétiquement équivalents en RPE. Néanmoins, on peut imaginer un équilibre conformationnel passant par un autre point stationnaire probablement plus haut en énergie où toute la structure est plane. Un calcul supplémentaire consistant à partir d'une structure plane totalement symétrique, nous conduit en effet à un point stationnaire mais ayant une fréquence imaginaire c'est-à-dire correspondant à un état de transition.



**Schéma 4- 3**

Au niveau expérimental, l'étude par RPE de l'espèce radical **IV-2<sup>•+</sup>** à basse température (77K) donne le même spectre qu'à température ambiante. Pour le moment nous pouvons simplement supposer que la modélisation adoptée avec des hydrogènes à la place des phényles sur les phosphores, est trop loin de la réalité et ne reproduit pas, en particulier, l'encombrement stérique qui tend à symétriser la structure dimère. Le spectre RPE expérimental est plutôt en accord avec une structure symétrique plane. C'est pourquoi, nous exploiterons au moins qualitativement la structure plane parfaitement symétrique **IV-III** dont la SOMO illustre la présence de la densité de spin sur les azotes et sur les carbones : ipso, ortho et para.



**Figure 4- 11 :** Représentation de la SOMO du radical cation dimère **IV-III** formé par oxydation d'un iminophosphorane.

En supposant un couplage hyperfin par polarisation de spin, on comprend qualitativement que l'électron non apparié soit couplé à deux phosphores magnétiquement équivalents, à quatre protons équivalents (en ortho) et deux autres protons équivalents (en para). Enfin, le couplage hyperfin avec l'azote provient du couplage dipolaire de l'électron célibataire avec le spin nucléaire de l'azote  $^{14}\text{N}$ . D'un point de vue quantitatif, les calculs DFT des constantes de couplages hyperfins avec les différents noyaux de spins nucléaires non nuls mis à part les protons présents dans le dimère, se trouvent être en bon accord avec ce qui est trouvé expérimentalement. Au contraire, les constantes de couplages trouvées pour le monomère **IV-I<sup>•+</sup>** sont totalement différentes de celles déterminées expérimentalement, ce qui corrobore l'idée d'une dimérisation.<sup>12</sup>

Par conséquent, l'oxydation de l'iminophosphorane  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}$  **IV-1** ne conduit pas à une rupture de la liaison PN comme supposé dans les travaux de Woerner et al. mais à une dimérisation.

Il est à noter que ce phénomène d'assemblage des iminophosphoranes (neutres) par dimérisation est connu depuis très longtemps (Schéma 4- 4) et concerne à la fois des iminophosphoranes cycliques<sup>13-15</sup> et acycliques<sup>16,17</sup> (surtout avec les P-halo-iminophosphoranes  $\text{X}_3\text{P}=\text{NR}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{F}\dots$ ). La force motrice de la dimérisation des iminophosphoranes cycliques est la diminution de la tension de cycle.



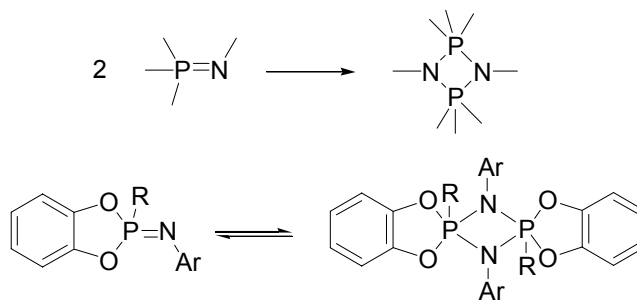
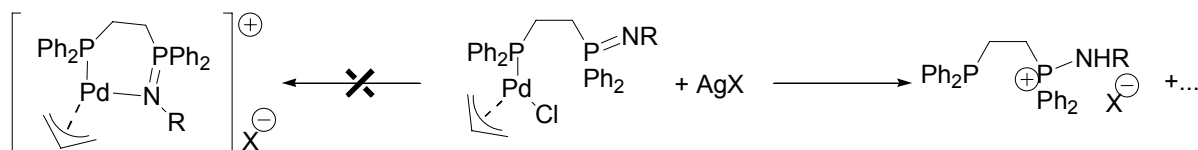


Schéma 4- 4

Enfin pour terminer notre étude, il apparaît que quelle que soit sa structure, le radical cation résultant de l'oxydation mono-électronique de **IV-1** demeure très instable et peut entre autres réagir sur le solvant par abstraction d'un hydrogène  $\text{H}^\bullet$ .

Par ailleurs, cette étude nous a permis d'élucider des réactivités inattendues en chimie de coordination des iminophosphoranes. L'abstraction d'un halogénure de la sphère de coordination des complexes peut-être réalisée avec des sels d'argent. Or dans le cas de complexes à base d'iminophosphoranes, l'abstraction avec les sels d'argent ne donnait pas le complexe cationique attendu, mais entraînait systématiquement la formation du sel d'aminophosphonium correspondant (**Schéma 4- 5**).



**Schéma 4- 5 :** Oxydation des iminophosphoranes par les sels d'argent sur l'exemple du complexe de palladium  $\eta^3$ -allyle incorporant un mixte (P,N) dérivé de la DPPE.

Or nous avons vu précédemment que le potentiel de première oxydation de l'iminophosphorane  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NR}$  se situait vers 0.8 V. Sachant que le potentiel du couple redox  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  est de 0.8V vs ESC, il n'est pas aberrant de penser à l'oxydation mono-électronique des iminophosphoranes non coordonnés. Le radical cation ainsi formé peut abstraire un hydrogène au solvant pour reformer le sel d'aminophosphonium mis en évidence par RMN  $^{31}\text{P}$ .

### III-2- Bis iminophosphoranes :

#### III-2-1- Bis iminophosphoranes dérivés de *o*-, *m*- et *p*- diaminobenzène

Nous nous sommes intéressés à l'influence du schéma de substitution d'un aromatique par deux fonctions iminophosphoranes, sur les propriétés du radical cation correspondant, obtenu par oxydation à un électron.

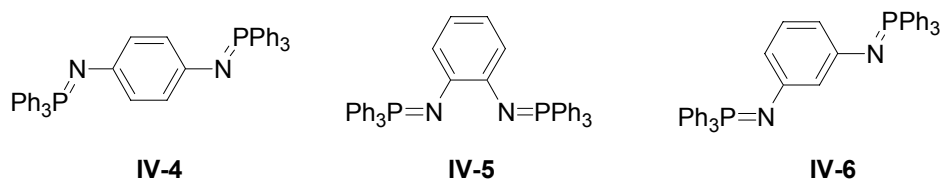
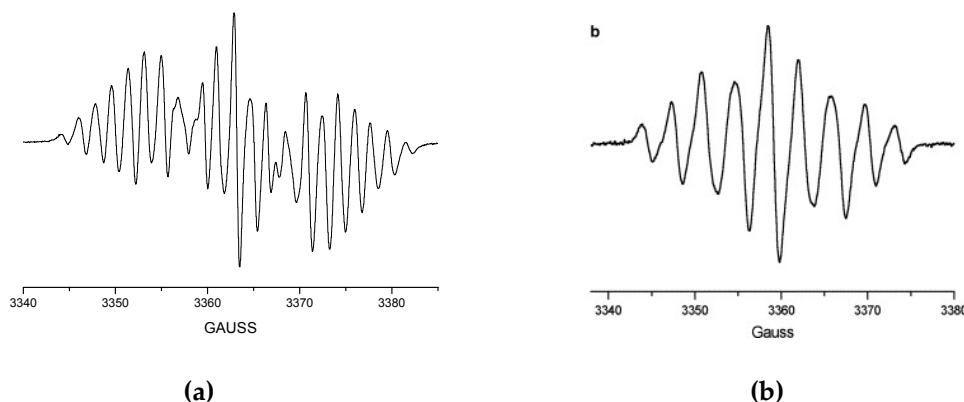


Schéma 4- 6

Le voltamogramme de l'isomère **IV-4** (dans une solution 0.1M de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium dans le dichlorométhane) décrit par Escobar et al. en 2002, <sup>18</sup> montre deux vagues d'oxydation réversibles à un électron à 0.04 et 0.53V (vs. ESC). Ces potentiels comparés à ceux du donneur tétrathiafulvalène ou TTF (0.30 et 0.66 V) montrent que le p-bis(iminophosphoranyl)benzène est un bien meilleur donneur. Escobar et al. ont étendu leur étude de l'oxydation des iminophosphoranes à des polymères d'iminophosphoranes ayant un benzène comme espaceur dans le but de mettre en évidence d'éventuelles propriétés de conduction dans le polymère. Ils montrent que le polymère d'iminophosphorane n'est pas conducteur et suggèrent que les phosphores jouent le rôle d'interrupteur (à cause des orbitales d du phosphore) entraînant le confinement de l'électron dans un motif du polymère. Nous avons pensé qu'une étude en RPE et par DFT du radical cation nous permettrait d'explicitier le rôle du phosphore dans l'absence de conduction dans les polymères d'iminophosphoranes.

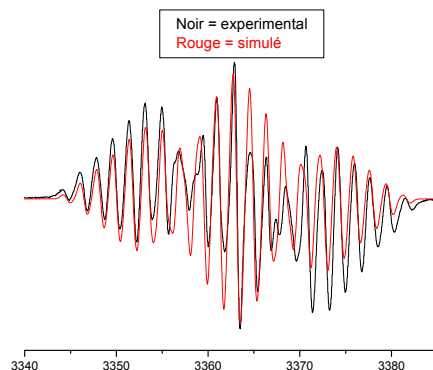
Le spectre RPE de la **Figure 4- 12** (a) a été obtenu aussi bien par oxydation chimique (par [Cp<sub>2</sub>Fe]PF<sub>6</sub>) que par oxydation électrochimique de l'isomère **IV-4**. Le radical cation correspondant **IV-4<sup>•+</sup>** ( $g = 2.0047$ ) est assez stable à température ambiante puisqu'il est encore détecté 4h après avoir éteint le potentiostat. L'oxydation de **IV-4** s'accompagne également d'un changement de couleur assez marqué puisque le produit de départ est jaune et que le produit oxydé est rouge.



**Figure 4- 12 :** Spectre RPE obtenu par oxydation dans le THF de **IV-4** (spectre (a) à  $\nu = 9434$  MHz) et de **IV-4-d<sup>4</sup>** (spectre (b) à  $\nu = 9422$  MHz).

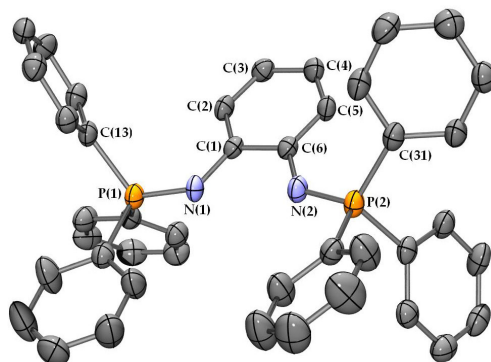
L'exploitation des constantes de couplages hyperfins a été facilitée par deutération du noyau benzénique portant les deux fonctions iminophosphoranes (spectre **Figure 4- 12** (b)). La structure hyperfine est alors due à un couplage de l'électron avec deux noyaux <sup>31</sup>P équivalents ( $A^P = 7.8$ G) et deux noyaux <sup>14</sup>N équivalents ( $A^N = 3.5$ G). En supposant une fois de plus que la deutération

affectait peu les constantes de couplage, il a été possible de simuler correctement le spectre RPE en incluant la constante de couplage avec les protons (1.9G).



**Figure 4- 13 :** Spectre RPE obtenu par oxydation électrochimique de **IV-4** (en rouge) et spectre simulé (en noir).

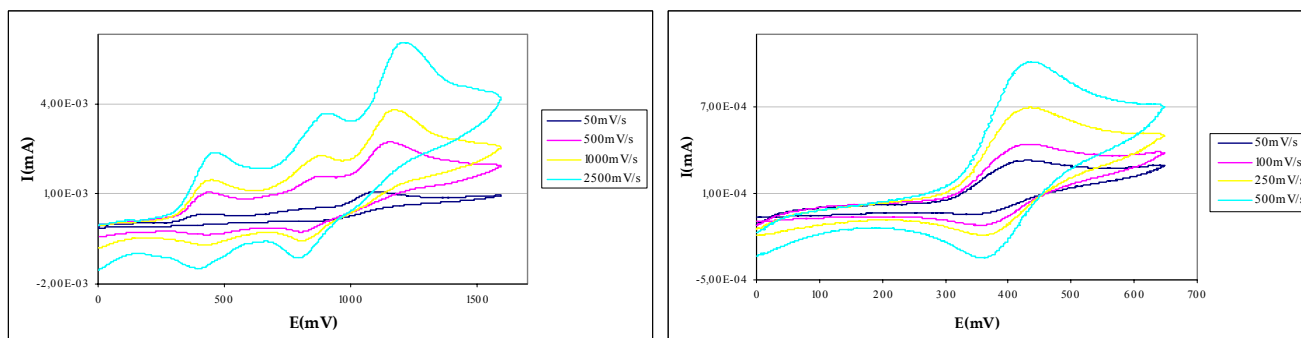
L'isomère ortho **IV-5** a été synthétisé par la méthode Kirsanov à partir de la triphénylphosphine et l'ortho-diaminobenzène. Le bis(aminophosphonium) isolé sous forme de solide blanc avec un rendement de 86%, a ensuite été déprotoné pour donner quantitativement le bis(iminophosphorane) **IV-5** sous forme de solide jaune, soluble dans le dichlorométhane et moyennement dans le THF. Nous avons pu obtenir des cristaux exploitables pour une étude en diffraction des rayons X sur monocristaux. Une molécule de la maille est représentée à la **Figure 4- 14** avec quelques paramètres choisis.



**Figure 4- 14 :** Vue ortep d'une molécule de **IV-6**. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : P(1)-N(1) 1.565(3) ; P(1)-C(13) 1.821(3) ; P(2)-N(2) 1.565(3) ; P(2)-C(31) 1.812(3) ; N(1)-C(1) 1.384(4) ; N(2)-C(6) 1.390(4) ; C(1)-C(2) 1.399(4) ; C(1)-C(6) 1.441(4) ; C(2)-C(3) 1.388(5) ; C(3)-C(4) 1.383(5) ; C(4)-C(5) 1.387(5) ; C(5)-C(6) 1.393(4) ; N(1)-P(1)-C(13) 116.7(2) ; C(1)-N(1)-P(1) 128.1(2) ; C(6)-N(2)-P(2) 130.9(2).

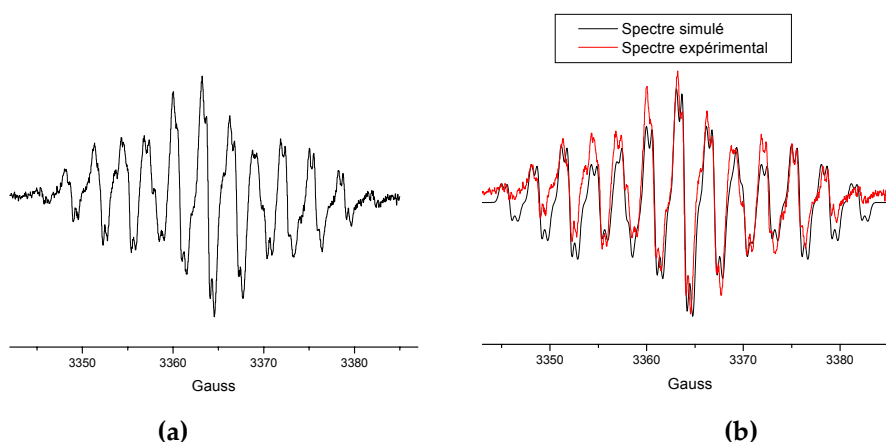
La longueur de liaison P(1)-N(1) (1.565(3) Å) se situe dans le domaine des longueurs de liaisons communément rencontrées pour les iminophosphoranes.<sup>19</sup> Il est à noter que la longueur de liaison C(1)-C(6) (1.441(4)) diffère significativement des autres longueurs de liaisons C-C (1.394 (5) Å en moyenne) dans le même cycle.

L'étude de l'oxydation de l'isomère ortho **IV-5**, réalisée par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane (**Figure 4- 15**), montre trois vagues d'oxydation dont les deux premières à 0.40 et 0.84V (vs ECS) sont quasi-réversibles et la troisième à 1.20V (vs ECS) est irréversible.



**Figure 4- 15 :** Etude par voltammétrie cyclique de l'oxydation de l'isomère **IV-5** dans une solution 0.1M de  $n\text{Bu}_4\text{BF}_4$  dans le dichlorométhane. Voltamogrammes enregistrés pour différentes vitesses de balayage du potentiel et sur deux plages de potentiel.

En se plaçant à 0.6V vs SCE, nous avons pu mettre en évidence l'espèce mono-oxydée **IV-5<sup>•+</sup>** en solution dans le dichlorométhane par RPE à température ambiante. Le spectre correspondant centré à  $g = 2.0043$ , a été simulé avec succès ce qui a permis l'attribution des couplages hyperfins avec deux noyaux  $^{31}\text{P}$  (11.9G), deux noyaux  $^{14}\text{N}$  équivalents (3.1G) et deux sets de protons (0.2 et 0.6G).



**Figure 4- 16 :** spectres RPE de **IV-5<sup>•+</sup>** : (a) expérimental obtenu à  $T=300\text{K}$  par oxydation électrochimique de **IV-5** dans le dichlorométhane ; (b) superposition des spectres simulé et expérimental.

Il est à noter que l'espèce oxydée **IV-5<sup>•+</sup>** s'est avérée instable puisque le signal disparaît immédiatement après mise à zéro de la source de potentiel.

Cette étude comparative des isomères s'achève sur le méta-bis(iminophosphoranyl)benzène qui se caractérise en voltammétrie cyclique par deux oxydations irréversibles à 0.79 et 1.20V (vs ECS) et par l'absence de signal détectable par RPE. L'impossibilité de caractériser l'espèce oxydée aussi

bien par voie électrochimique que par voie chimique, traduit la très grande réactivité de **IV-6<sup>•+</sup>** dans les conditions expérimentales employées.

La caractérisation expérimentale des radicaux cations dérivés de **IV-4** à **6** a été complétée par une étude théorique de la densité de spin et des constantes de couplages hyperfins dont les principaux résultats sont résumés dans le **Tableau 4- 3** et la **Figure 4- 17**.

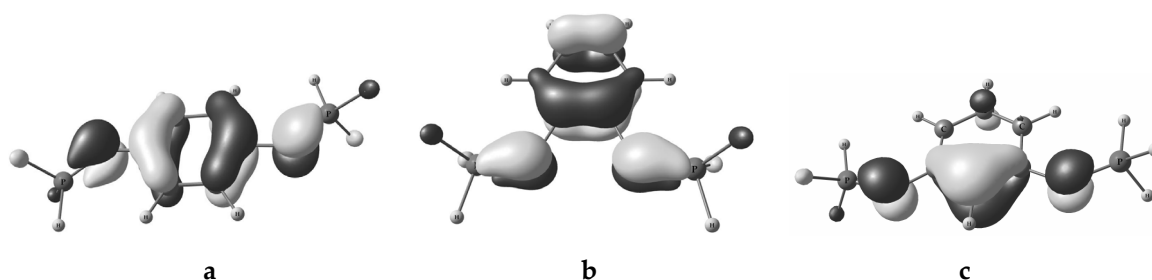
Noyau	<b>IV-4<sup>•+</sup></b> <sup>b</sup>	<b>IV-IV<sup>•+</sup></b> <sup>c</sup>	<b>IV-5<sup>•+</sup></b> <sup>b</sup>	<b>IV-V<sup>•+</sup></b> <sup>c</sup>	<b>IV-VI<sup>•+</sup></b> <sup>c</sup>
<sup>31</sup> P	7.8 (2)	-8.8 (2)	11.9 (2)	-9.2 (2)	-6.9 (2)
<sup>14</sup> N	3.5 (2)	3.5 (2)	3.1 (2)	3.3 (2)	2.7 (2)
<sup>1</sup> H	1.9 (4)	-2.4 (2)	0.6 (2) 0.2 (2)	-3.4 (2) -0.3 (2)	-11.1 (1) -3.3 (1) -0.3 (2)

**Tableau 4- 3 :** Constantes de couplages hyperfins (en Gauss) pour les isomères ortho, méta et para du bis(iminophosphoranyl)benzène.

<sup>a</sup> Nous avons indiqué à côté des constantes de couplage hyperfin, le nombre de noyaux équivalents entre parenthèses.

<sup>b</sup> Seule la valeur absolue des constantes est connue expérimentalement.

<sup>c</sup> Valeurs calculées par DFT.



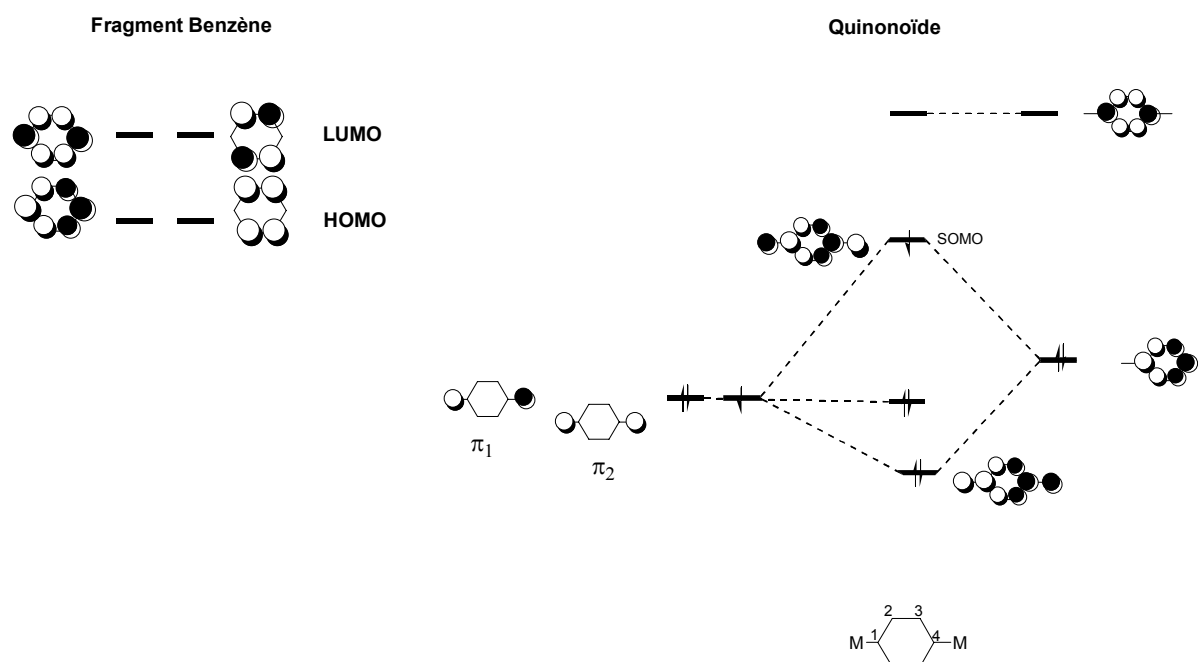
**Figure 4- 17 :** SOMO des radicaux cations (a) Para **IV-IV<sup>•+</sup>**, (b) Ortho **IV-V<sup>•+</sup>** et (c) Méta **IV-VI<sup>•+</sup>**.

Globalement, la densité de spin se trouve sur les atomes d'azotes des groupements iminophosphoranes ( $q_N=0.18$  pour l'ortho et le para,  $q_N=0.14$  pour le méta). Le reste de la densité est délocalisée sur le noyau benzénique central avec une répartition sur les carbones qui dépend du schéma de substitution de l'aromatique. On peut dire très qualitativement que la stabilité du radical cation est d'autant plus importante que la délocalisation de l'électron de la SOMO est étendue à tout le cycle aromatique séparant les deux fonctions iminophosphoranes. En particulier, l'isomère (1,3)-bis(iminophosphoranyl)benzène qui présente une densité de spin très fortement localisée sur le carbone 2 se trouve être extrêmement réactif au point de ne pas être caractérisable par RPE.

Pour conclure sur cette étude, les constantes de couplage hyperfin calculées pour tous les isomères, sont en très bon accord avec celles déterminées expérimentalement. Il existe aussi une assez bonne corrélation entre la densité de spin sur le carbone et l'amplitude de la constante de

couplage avec l'hydrogène porté par ce carbone. Enfin, les énergies d'ionisation des isomères neutres (5.6 eV pour para ; 5.8 eV pour ortho ; 6.2 eV pour méta) suivent la même tendance que les potentiels d'oxydation (0.04V pour para ; 0.40 V pour ortho ; 0.52 V pour méta).

Nous focaliserons la suite de la discussion sur le radical cation le plus prometteur au sens stabilité et potentialité c'est-à-dire sur l'isomère **IV-4** disubstitué (1,4). Les longueurs de liaisons P-N (1.596 Å), C<sub>1</sub>-N (1.347 Å) et C-C (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 1.435 Å ; C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 1.369 Å) dans le radical cation calculé **IV-IV<sup>•+</sup>** font penser à une structure de type quinonoïde. Il existe en effet dans les radicaux (cations ou anions) dérivés du benzène di- substitué en para, deux types de structures : benzenoïde et quinonoïde qui dépendent de la répartition de la densité dans la SOMO. A ce titre, une excellente étude alliant théorie et expériences a été menée par Nelsen et al. sur les composés d'intervalence du type M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-M<sup>•+</sup> ou <sup>•-</sup> (M=CN, NO<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, NPh<sub>3</sub>, CHO, O...) ayant pour but d'identifier et d'attribuer les transitions observées en spectroscopie UV-vis.<sup>20</sup> Il est possible de reconstruire les orbitales frontières de ces radicaux à partir du fragment benzène et du fragment substituant M---M en se basant sur les critères évidents et habituels : interaction stabilisante (1, 2 ou 3 électrons) entre fragments de même symétrie et ayant l'écart d'énergie le plus faible. Nous avons extrait de ce travail les résultats relatifs aux structures quinonoïdes (cf **Figure 4- 18**).



**Figure 4- 18 :** Diagramme d'orbitales frontières du fragment benzène (à gauche) et de la structure quinonoïde (à droite).<sup>20</sup>

En ce qui nous concerne, la forme de la SOMO du radical cation **IV-IV<sup>•+</sup>** est sans ambiguïté celle d'une structure quinonoïde caractérisée par une liaison C<sub>1</sub>-M courte (caractère double partiel), une liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> courte (caractère double) et une liaison C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> de longueur intermédiaire entre une simple et une double liaison. Pour finir, l'isomère para-phenylène **IV-4<sup>•+</sup>** présente beaucoup des caractéristiques des composés d'intervalence : deux vagues d'oxydation nettement séparées

(0.5 V) et une forte absorption dans le visible <sup>18</sup> lui conférant une couleur rouge intense, liées au transfert de charge.

Si on revient à la problématique qui a motivé ce travail, à savoir pourquoi les polymères d'iminophosphoranes ne sont pas conducteurs, il est possible de proposer une explication basée sur l'allure de la SOMO. Les orbitales d du phosphore n'interviennent pas dans la SOMO, ni même dans la liaison P=N (voir Chapitre 0) et ne permettent donc pas d'expliquer le caractère isolant des polymères d'iminophosphoranes. En revanche, dans tous les radicaux cations d'iminophosphoranes rencontrés jusqu'à présents, il n'y a pas de densité de spin sur les atomes de phosphore. Ce dernier ne constitue donc pas un relais de la conduction mais un interrupteur qui entraîne un confinement de l'électron sur le squelette aromatique séparant deux azotes.

### III-2-2- Bis iminophosphoranes dérivés de la 4'-amino-(1,1')biphényl-4-amine

Après l'étude de l'influence du schéma de substitution sur la stabilité du radical cation, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature de l'espaceur entre les groupements iminophosphoranes. En particulier, un biphenyle et un motif stilbène ont été sélectionnés. La synthèse des cibles s'est faite en deux étapes à partir de la diamine correspondante via la bromation de la triphénylphosphine suivie du piégeage par la (4,4')-biphényldiamine pour donner le bis(aminophosphonium) **IV-7**. Ce dernier est isolé après les traitements usuels sous forme de poudre blanche et caractérisé par toutes les techniques RMN habituelles. <sup>21</sup> **IV-7** a été déprotoné pour donner le bis(iminophosphorane) **IV-8** désiré avec un rendement de 76% sous forme de solide jaune (voir Schéma 4- 7). La formation de **IV-8** est clairement mise en évidence par un signal singulet à -1.70 ppm en RMN <sup>31</sup>P, décalé d'environ 30 ppm par rapport au bis(aminophosphonium) de départ.

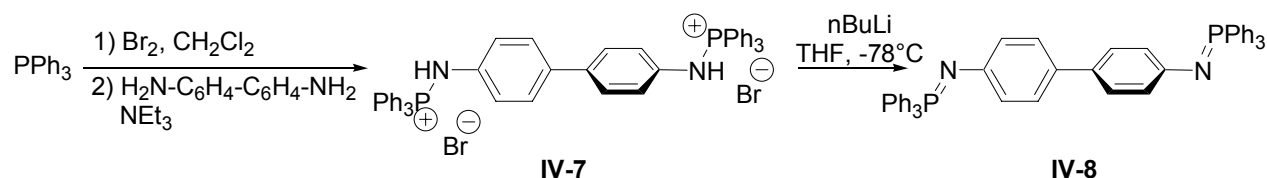
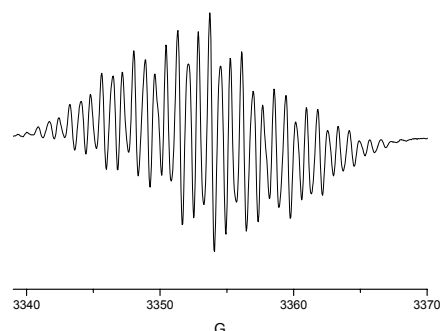


Schéma 4- 7

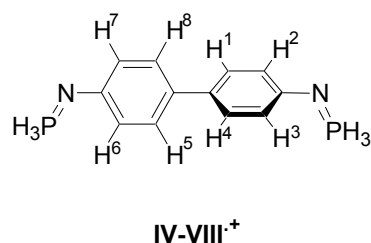
Nous avons ensuite étudié l'oxydation de **IV-8** dans le dichlorométhane par voie électrochimique et par voie chimique par l'intermédiaire de l'hexafluorophosphate de ferricinium. Le voltamogramme exhibe deux vagues d'oxydation mono- électroniques réversibles à 0.41V et 0.59 V (vs ECS, vitesse de balayage 150mV/s). L'écart entre les potentiels de première et de deuxième oxydation de **IV-8** est plus faible que pour son analogue **IV-4**. Ceci traduit une plus faible communication entre les deux fonctions iminophosphoranes lorsque l'espaceur est un biphenyle. L'oxydation se traduit aussi par un changement de couleur marqué de la solution qui passe du jaune au rouge bordeaux. En se plaçant à un potentiel situé entre la première et la deuxième vague d'oxydation, il a été possible d'enregistrer le spectre RPE à 220K de l'espèce oxydée une

fois **IV-8<sup>•+</sup>** (**Figure 4- 19**). Le radical cation obtenu se caractérise par un facteur g isotrope de 2.0060 et des constantes de couplages hyperfins données dans le **Tableau 4- 4**.



**Figure 4- 19** : Spectre RPE obtenu par oxydation électrochimique de **IV-8** dans le dichlorométhane à  $T=220$  K.

Noyau	<b>IV-8<sup>•+</sup></b> <sup>b</sup>	<b>IV-VIII<sup>•+</sup></b> <sup>c</sup>
<sup>31</sup> P	5.7 (2)	-6.2 (2)
<sup>14</sup> N	2.5 (2)	2.3 (2)
<sup>1</sup> H	0.8 (2)	-0.8 (H <sub>4</sub> et H <sub>8</sub> )
	0.9 (2)	-1.4 (H <sub>1</sub> et H <sub>5</sub> )
	0.7 (4)	-1.2 (H <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> , H <sub>6</sub> et H <sub>7</sub> )



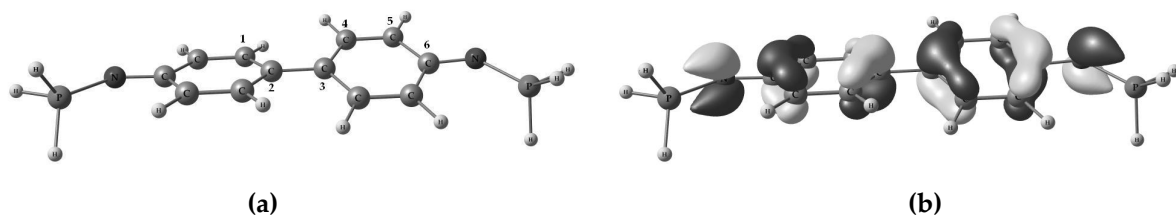
**Tableau 4- 4** : Constantes de couplages hyperfins (en Gauss) du bis iminophosphoranes **IV-8**.

<sup>a</sup> Nous avons indiqué à côté des constantes de couplage hyperfin, le nombre de noyaux équivalents entre parenthèses.

<sup>b</sup> Seule la valeur absolue des constantes est connue expérimentalement.

<sup>c</sup> Valeurs calculées par DFT.

Sachant que les deux phényles ne sont pas coplanaires, nous avons entrepris une série de calculs DFT sur le bis iminophosphorane neutre **IV-8** et le radical cation correspondant **IV-8<sup>•+</sup>** afin de suivre les évolutions structurales et électroniques liées à l'oxydation. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'angle dièdre  $\vartheta$  formé par C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (**Figure 4- 20** (a)) et aux distances C-C dans la partie biphenyle.



**Figure 4- 20** : structure **IV-VIII<sup>•+</sup>** optimisée par DFT (fonctionnelle : *ub3lyp*, bases : 6-31G\*) : (a) minimum trouvé, (b) SOMO du système.

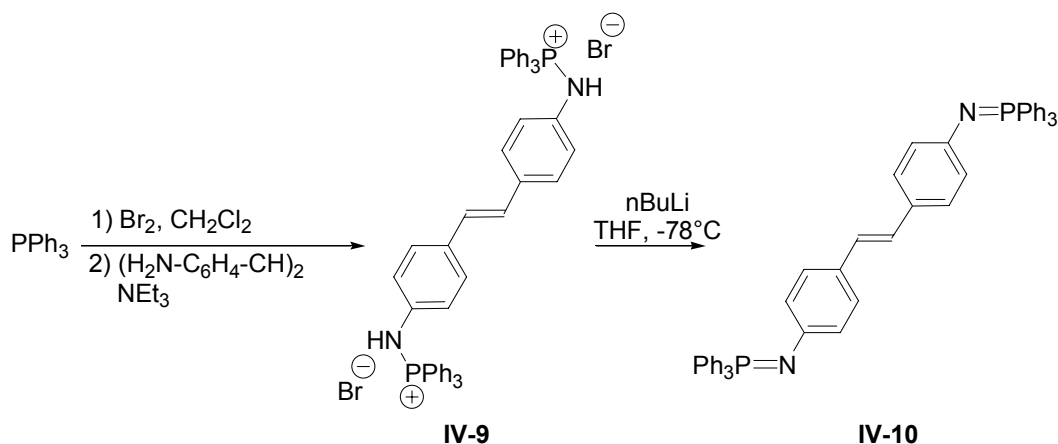


	IV-VIII	IV-VIII <sup>•+</sup>
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.408	1.426
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.392	1.375
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.405	1.424
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.479	1.444
C <sub>6</sub> -N	1.391	1.352
P-N	1.574	1.601
∅	37.9	18.9

**Tableau 4- 5 :** Comparaison de quelques paramètres structuraux calculés par DFT du bis iminophosphorane neutre IV-VIII et radical cation IV-VIII<sup>•+</sup>. Les longueurs de liaisons sont en Å et les angles en degrés.

La comparaison entre les deux structures calculées neutre et oxydée montre que l'oxydation entraîne d'une part une diminution de l'angle dièdre ∅ d'environ 20° et d'autre part un renforcement du caractère quinonoïde de la structure (raccourcissement des liaisons C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub>-N et un allongement des liaisons C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>). L'abaissement de l'angle dièdre ∅ trouve son origine dans le gain en stabilité par délocalisation de la densité de spin. Néanmoins, les deux phényles n'étant pas complètement coplanaires (idéalement ∅=0°), la communication entre les deux groupements iminophosphoranes est plus faible que dans le cas d'un espaceur de type phényle (IV-5). Ceci est en accord avec l'observation d'un faible écart entre les deux vagues d'oxydations successives qui n'excède pas 0.18 V (à comparer à 0.4V dans le cas d'un espaceur phényle IV-4).

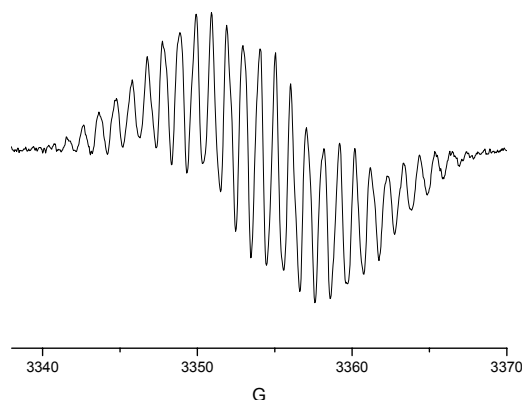
### III-2-3- *trans*-Bis(iminophosphoranyl)stilbène



**Schéma 4- 8**

Exploitant la même stratégie qu'auparavant, nous avons isolé un nouveau bis iminophosphorane IV-10 sous forme de solide jaune caractérisé en RMN <sup>31</sup>P par un singulet à 2.7 ppm dans le dichlorométhane. Le résonance des protons vinyliques (5.58 ppm) en RMN <sup>1</sup>H, est venue confirmer sans ambiguïté la formation du bis(iminophosphorane) désiré.

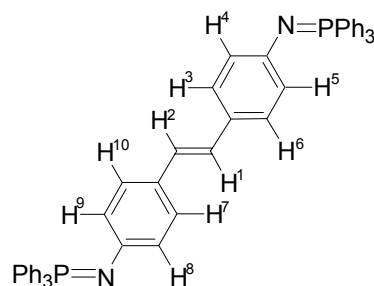
Comme précédemment l'oxydation chimique fournit un nouveau composé de coloration rouge, silencieux en RMN mais résonant en RPE avec un facteur g de 2.0059 (**Figure 4- 21**).



**Figure 4- 21 :** Spectre RPE obtenu par oxydation chimique de **IV-10** par l'hexafluorophosphate de ferricinium dans le dichlorométhane à 300K.

La simulation de ce spectre RPE permet de déterminer les constantes de couplages hyperfins avec les noyaux  $^{31}\text{P}$ ,  $^{14}\text{N}$  et  $^1\text{H}$  présents dans la molécule. La modélisation par DFT nous a servi à attribuer les couplages hyperfins et à étudier la répartition de la densité de spin. L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales n'est pas très satisfaisant mais nous n'avons malheureusement pas d'explication à ce fait.

Noyau	<b>IV-10</b> <sup>a,b</sup>	<b>IV-X</b> <sup>a,c</sup>
$^{31}\text{P}$	6.2 (2)	-4.6 (2)
$^{14}\text{N}$	2.1 (2)	1.7 (2)
$^1\text{H}$	1.0 (2)	-2.8 (H <sub>1</sub> et H <sub>2</sub> )
	0.9 (2)	-1.5 (H <sub>3</sub> et H <sub>7</sub> )
	0.8 (2)	-1.0 (H <sub>6</sub> et H <sub>10</sub> )
	0.2 (4)	0.7 (H <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> , H <sub>8</sub> et H <sub>9</sub> )



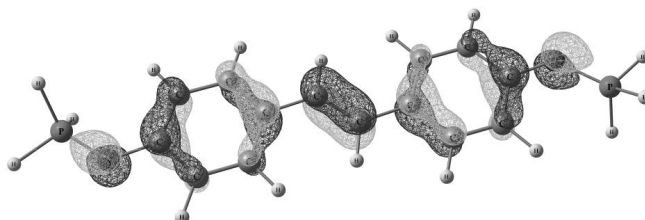
**IV-10**

**Tableau 4- 6 :** Constantes de couplages hyperfins (en Gauss) du bis iminophosphoranes **IV-10**.

<sup>a</sup> Nous avons indiqué à côté des constantes de couplage hyperfin, le nombre de noyaux équivalents entre parenthèses.

<sup>b</sup> Seule la valeur absolue des constantes est connue expérimentalement.

<sup>c</sup> Valeurs calculées par DFT.



**Figure 4- 22 :** SOMO de la structure **IV-X**<sup>+</sup> optimisée par DFT (fonctionnelle : ub3lyp, bases : 6-31G\*).

La SOMO enfin montre une densité de spin répartie sur l'ensemble du squelette séparant les deux azotes avec une distribution reflétant de nouveau une structure quinonoïde. Il est très regrettable que nous n'ayons pas pu étudier ce composé par électrochimie, ce qui nous aurait

permis de déterminer l'écart entre les deux vagues d'oxydation de ce bis(iminophosphorane). On s'attend intuitivement, d'après l'étendue de la délocalisation et l'apparente bonne communication entre les deux groupements électroactifs, à avoir un écart au moins aussi important que pour le composé para-phenylène **IV-4**.

## VI- Complexe de ruthénium incorporant un ligand mixte PN : Quantification des propriétés de donation des ligands iminophosphoranes sur les centres métalliques

Partant du fait que les iminophosphoranes sont d'excellents  $\sigma$  et  $\pi$  donneurs, il nous a semblé pertinent de quantifier ces aptitudes par voltamétrie cyclique. En effet, il est raisonnable de penser que plus le ligand est donneur, plus le métal en l'occurrence le ruthénium sera facile à oxyder. Nous nous sommes plus particulièrement focalisé sur les complexes de type  $\text{Cp}^*\text{RuL}_2\text{X}$  dont les données électrochimiques sont relativement abondantes dans la littérature.

### VI-1- Synthèse et caractérisation du complexe de ruthénium :

La synthèse de ce complexe se fait très aisément à partir du précurseur  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$  et de 4 équivalents de ligand mixte PN dérivé de la DPPM (voir Chapitre 1 pour la synthèse).

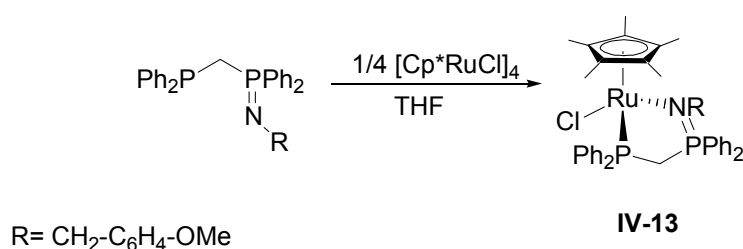


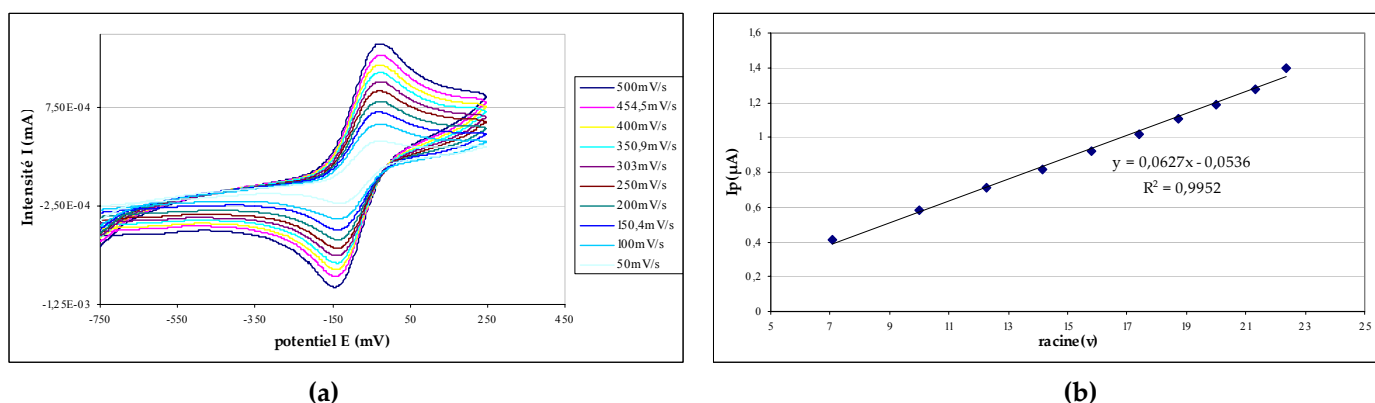
Schéma 4- 9

La réaction du ligand en solution dans le THF avec le précurseur de ruthénium est immédiate comme l'atteste le changement de couleur de la solution qui devient rouge. L'avancement suivi par RMN  $^{31}\text{P}$  montre la disparition des signaux du ligand 5 minutes après addition et apparition d'un nouveau composé caractérisé par deux sets de doublets à 45.9 et 51.6 ppm ( $^2J_{\text{PP}}=33$  Hz). Les déplacements chimiques en RMN  $^{31}\text{P}$  du nouveau complexe obtenu décalés de plus de 50 ppm par rapport au ligand libre, prouvent que la coordination se fait par les deux donneurs : phosphine et iminophosphorane. Le spectre en RMN  $^1\text{H}$  met à jour un doublet à 4.60 ppm ( $^2J_{\text{HP}}=25.4$  Hz) attribué au pont méthylénique  $\text{PCH}_2\text{P}$  et un signal à 1.39 ppm correspondant aux 15 protons du groupement pentaméthylcyclopentadiényle (rotation du groupement  $\text{Cp}^*$  très rapide devant l'échelle de temps de la RMN qui rend les protons magnétiquement équivalents). La RMN  $^{13}\text{C}$  et les analyses élémentaires viennent compléter les caractérisations et prouvent définitivement la coordination du ligand mixte PN au ruthénium. Le composé **IV-13** isolé sous forme de poudre rouge avec un rendement de 87% est très soluble dans le THF, le toluène et

faiblement soluble dans l'éther diéthylique et l'hexane. Il est important de préciser que ce complexe s'est avéré assez sensible à l'air même à l'état solide, ce qui est inédit pour les composés de coordination de ce ligand. Par ailleurs, les solvants chlorés sont à éviter absolument puisqu'ils entraînent la dégradation du composé. La dégradation a été mise en évidence par RMN  $^{31}\text{P}$  mais la complexité du spectre a rendu hasardeuse l'identification des produits résultants.

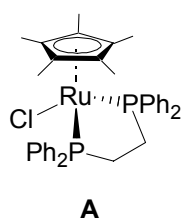
## VI-2- Etude en RPE du produit d'oxydation :

Ayant isolé et caractérisé avec succès le complexe désiré **IV-13**, nous avons exploré le processus d'oxydation mono- électronique par électrochimie et résonance paramagnétique électronique. Les voltamogrammes enregistrés entre -750 et 250 mV pour différentes vitesses de balayage du potentiel sont donnés à la **Figure 4- 23 (a)**. L'oxydation électrochimique a été menée dans une solution de tétrafluoroborate de tetrabutylammonium 0.1M dans le THF.



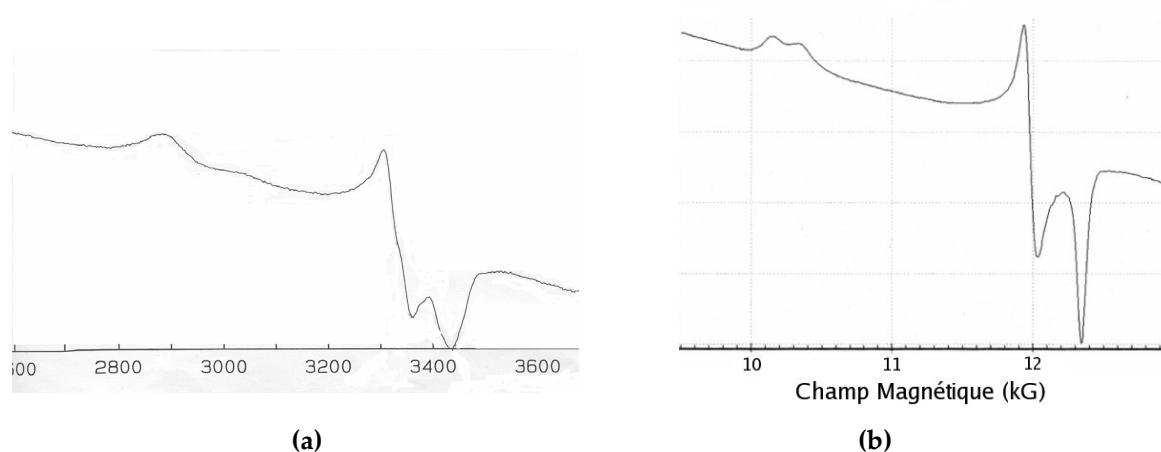
**Figure 4- 23 :** Etude de l'oxydation électrochimique du complexe **IV-13**. (a) Voltamogrammes pour différentes vitesses de balayage du potentiel de 50 à 500mV/s ; (b) Courbe représentant le courant de pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. L'équation indiquée résulte de la modélisation par la méthode des moindres carrés.

Le complexe **IV-13** présente une première vague d'oxydation réversible à  $-90\text{mV} \pm 2\text{mV}$  (vs ECS). Pour prouver le caractère réversible de ce transfert électronique, nous avons reporté sur le graphique de la Figure 4- 23 (b), l'amplitude du courant de pic anodique en fonction du carré de la vitesse de balayage du potentiel, qui suit un comportement linéaire comme l'atteste le coefficient de corrélation (0.995). Cette réversibilité sera confirmée et exploitée par la suite pour une étude en RPE.



Il est à remarquer que le potentiel de demi-vague d'oxydation de **IV-13** est extrêmement bas comparé à celui du complexe **A** (+230mV) incorporant la diphosphine DPPE (voir ci-contre). Ce dernier très proche structuralement a précédemment été décrit dans la littérature, <sup>22</sup> se trouve être plus difficile à oxyder d'environ 350mV, confirmant d'office le caractère de donneur fort des iminophosphoranes.

Le complexe oxydé chimiquement **IV-13<sup>•+</sup>** a été étudié par RPE à différentes températures, mais les seuls résultats exploitables ont été obtenus en solution gelée (**Figure 4- 24**). L'absence de signal en RPE à température ambiante que nous n'avions pas rencontré avec les radicaux cations organiques précédents, est probablement due à un temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  trop faible.  $T_1$  caractérise le temps de vie d'un état de spin dont la durée est gouvernée par les échanges d'énergie avec les spins environnants. Or pour les métaux de transition, la largeur de raie est essentiellement gouvernée par la faible valeur du temps de relaxation  $T_1$ .<sup>3</sup>



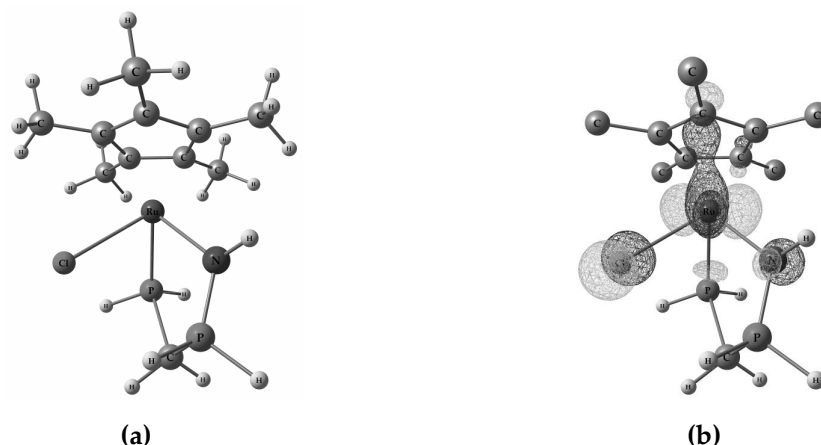
**Figure 4- 24 :** Spectres RPE du produit obtenu par oxydation chimique de **IV-13** dans le THF. Spectres enregistrés en solution gelée à 77K (a) en bande X à  $\nu = 9503.9$  MHz (b) en bande Q à  $\nu = 34068$  MHz.

Les spectres de la solution gelée, enregistrés dans les deux bandes X et Q, sont tout a fait caractéristiques d'une anisotropie du facteur g. La symétrie apparente est rhombique avec trois facteurs  $g_{||} = 2.3525$ ,  $g_{\perp 1} = 2.0208$  et  $g_{\perp 2} = 1.9926$ . La très forte anisotropie de facteur g observée est caractéristique d'un radical centré sur le métal. L'écart entre les deux valeurs de g perpendiculaires est de 110 G en bande X et de 256 G en bande Q. En revanche, le pic à champ faible correspondant en bande X à  $g_{||}$  est éclaté en deux pics en bande Q (écart 182 G). Si cet éclatement correspondait à un couplage hyperfin avec un phosphore  $^{31}\text{P}$ , on aurait dû l'observer en bande X. De plus, la valeur de cet écart entre les pics est extrêmement élevée pour un couplage hyperfin par polarisation de spin. Par conséquent, les deux pics observés en bande Q autour de  $g = 2.35$  trouvent leur origine ailleurs. Une première hypothèse possible serait l'existence de deux conformations très voisines du même complexe qui ne seraient distinguables qu'à 35 GHz par suite d'une faible variation de  $g_{||}$ . Une autre hypothèse possible serait la présence d'une espèce parasite qui n'est mise en évidence qu'à hautes fréquences.

Pour compléter ce travail, il reste à corriger la dérive de la ligne de base et à refaire les expériences à 4K pour s'assurer que la forme des spectres n'est pas trop altérée par des phénomènes de relaxation/saturation.

Le complexe oxydé **IV-13<sup>•+</sup>**, stable pendant plusieurs heures après mise à zéro du potentiel, a été modélisé en DFT par un complexe **IV-XIII<sup>•+</sup>** où les groupements portés par l'azote et le phosphore sont remplacés par des hydrogènes. Cette modélisation permettra de localiser et

quantifier la densité dans radical généré. **IV-13** possède deux sites capables de céder des électrons : la fonction iminophosphorane et l'atome de ruthénium. Dans le premier cas, il s'agit d'un complexe de ruthénium (II) ayant un ligand iminophosphorane de type radical cation et dans le second cas, nous sommes en présence d'un complexe cationique de ruthénium (III). Comme justifié plus haut dans la discussion, le spectre RPE enregistré à 77K est plutôt la signature d'un radical centré sur le ruthénium.



**Figure 4- 25 :** (a) structure optimisée du radical **IV-XIII**<sup>•+</sup> par DFT (fonctionnelle : *ub3lyp*, bases : 6-31G\* pour tous les atomes non métalliques et *lanl2dz* pour le ruthénium). (b)SOMO du radical **IV-XIII**<sup>•+</sup>. Les hydrogènes portés par les méthyles du groupement Cp\* ont été omis par soucis de clarté.

Le complexe adopte sans surprise une géométrie de type tabouret de piano et la SOMO du système comporte une contribution d'une orbitale d du ruthénium, d'une orbitale p du chlore et une faible contribution de la paire libre (p pure) de l'azote. De façon plus quantitative, on s'aperçoit que la densité de spin se retrouve essentiellement sur le ruthénium ( $q_{Ru}=0.89$ ) et le reste est réparti entre l'azote et le chlore ( $q_N=0.03$  et  $q_{Cl}=0.07$ ). Ceci lève donc le doute sur la nature du radical **IV-13**<sup>•+</sup> qui est d'après les remarques précédentes un radical centré au métal donc un complexe cationique de ruthénium (III).

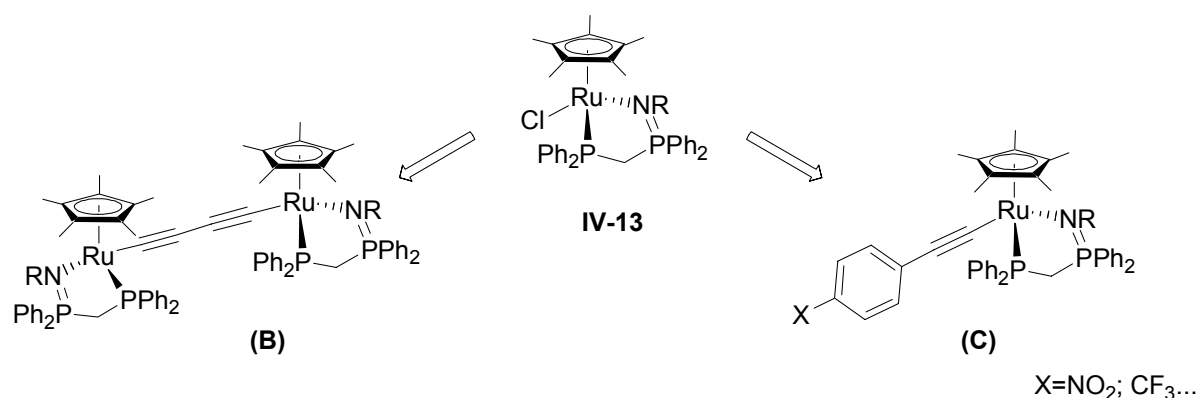
## V- Conclusion et perspectives

La souplesse de la méthode de synthèse des iminophosphoranes nous a permis de moduler leurs propriétés en oxydoréduction (potentiel de leur première oxydation et l'écart entre les deux oxydations successives).

L'étude des aptitudes de donation des ligands mixtes PN par électrochimie a confirmé le caractère de très fort donneur de l'iminophosphorane comparé à une phosphine. Ce travail a ouvert la voie à une série d'étude en particulier en changeant le groupement sur l'azote de la fonction iminophosphorane, d'explorer la donation d'autres ligands afin d'établir une classification des ligands.

Par ailleurs, le complexe de ruthénium **IV-13** qui comporte deux ligands très fortement donneurs (Cp\* et iminophosphorane) ouvre des pistes intéressantes sur entre autres des applications en optique non linéaire. En particulier, il est envisageable de fonctionnaliser le complexe par un

groupement alcynyle ayant à l'autre extrémité un substituant fortement électroattracteur (para-nitrobenzène par exemple) et de voir ensuite si ce dipôle est un bon candidat pour la génération de seconde harmonique.<sup>23</sup>



*Schéma 4- 10*

Ayant prouvé que le fragment organométallique de ruthénium  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PN})$  s'oxyde réversiblement à un potentiel très bas, il constitue une brique élémentaire intéressante pour construire des édifices bimétalliques (B) connectés par des motifs poly-ènes ou poly-ynes (Schéma 4- 10). Les oxydations successives de (B) donnent naissance à des complexes à valence mixtes qui constituent de bons modèles de conducteurs moléculaires.<sup>24-26</sup>



## Bibliographie:

- (1) Rieger, P. In: <http://www.chm.bris.ac.uk/emr/Tutorial/index.htm>.
- (2) Ayscough, P. B., Ed. *Electron Spin Resonance in Chemistry*; Butler and Tanner, 1967.
- (3) Wertz, J. E.; Bolton, J. R. *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and practical applications*; McGraw Hill Series in Advanced Chemistry, 1972.
- (4) Woerner, C. J.; Gulick, W. M. *Electrochim. Acta* **1977**, 22, 445-449.
- (5) Gaussian 03 Revision C.02, A., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, Ed., 2004.
- (6) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- (7) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.
- (8) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
- (9) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
- (10) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.
- (11) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257-2272.
- (12) Matni, A.; Boubekeur, L.; Mezailles, N.; Le Floch, P.; Geoffroy, M. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411, 23-27.
- (13) Gololobov, Y. G.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353-1406.
- (14) Riesel, L.; Sturm, D.; Nagel, A.; Taudien, S.; Beuster, A.; Karwatzki, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 542, 157-166.
- (15) Gololobov, Y. G.; Gusar, N. I.; Chaus, M. P. *Tetrahedron* **1985**, 41, 793-799.
- (16) Bellan, J.; Brazier, J. F.; Zenati, N.; Sanchez, M. *C.R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **1979**, 289, 449-452.
- (17) Aubauer, C.; Klapotke, T. M.; Noth, H.; Schulz, A.; Suter, M.; Weigand, J. *Chem. Commun.* **2000**, 2491-2492.
- (18) Escobar, M.; Jin, Z.; Lucht, B. L. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2213-2216.
- (19) *Ylides and imines of phosphorus*; Ed. A. William Johnson, Wiley, 1993.
- (20) Nelsen, S. F.; Weaver, M. N.; Telo, J. P.; Lucht, B. L.; Barlow, S. J. *Org. Chem.* **2005**, 70, 9326-9333.
- (21) Horner, L.; Oediger, H. *Ann. Chem. Justus Liebig* **1959**, 627, 142-162.
- (22) Morandini, F.; Dondana, A.; Munari, I.; Pilloni, G.; Consiglio, G.; Sironi, A.; Moret, M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 282, 163-172.
- (23) Di Bella, S. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 355-366.
- (24) Bruce, M. I.; Ellis, B. G.; Low, P. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **2003**, 22, 3184-3198.
- (25) Paul, F.; Toupet, L.; Thepot, J. Y.; Costuas, K.; Halet, J. F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, 24, 5464-5478.
- (26) Paul, F.; Ellis, B. G.; Bruce, M. I.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Costuas, K.; Halet, J. F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2006**, 25, 649-665.





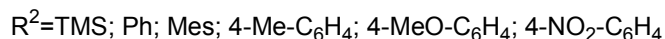
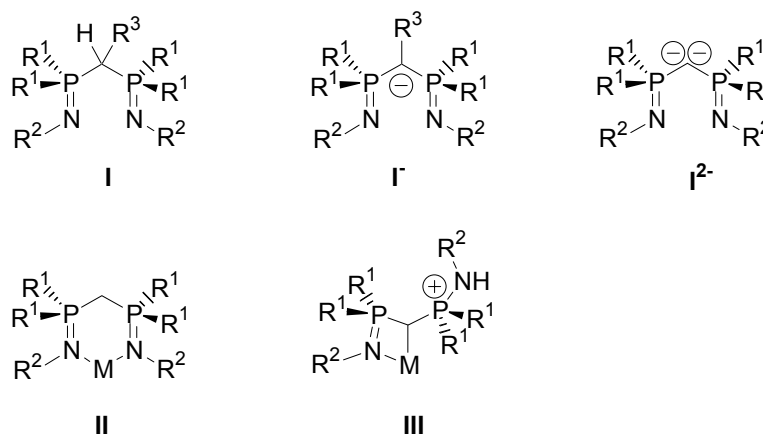
# **Chapitre 5 : Dérivés de bis(iminophosphoranyl)méthanes**



## Chapitre 5 : Dérivés de bis(iminophosphoranyl)méthanes.

### I- Introduction :

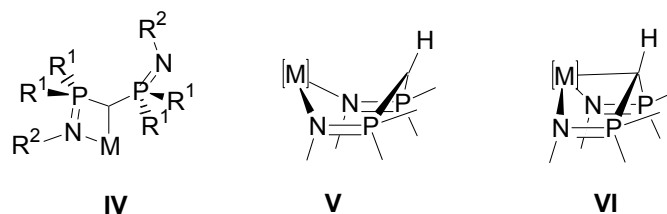
Les bis(iminophosphoranyl)méthanes  $\text{CH}_2(\text{R}_2\text{P}=\text{NR})_2$  **I** constituent une classe de ligands ayant suscité l'attrait de nombreux groupes de recherches notamment tournés vers leurs propriétés en coordination. En effet, ce ligand apparemment bidentate exhibe en fait de nombreux modes de coordination et se trouve être par ailleurs, le précurseur d'anion  $\text{I}^-$  ( $[\text{CH}(\text{R}_2\text{P}=\text{NR})_2]^-$ ) et de dianion géminé  $\text{I}^{2-}$  ( $[\text{C}(\text{R}_2\text{P}=\text{NR})_2]^{2-}$ ).



**Schéma 5- 1 :** différents modes de coordination des bis(iminophosphoranyl)méthanes et dérivés anioniques

La coordination du ligand neutre **I** est quelque peu surprenante dans la mesure où les complexes « attendus » **II** ( $\sigma\text{-N}, \sigma\text{-N}'$ ) sont en fait plutôt rares. La grande majorité des complexes obtenus adopte le mode **III** où la coordination se fait par un des bras iminophosphorane et le carbone devenu anionique par prototropie (1,3). Le mode de coordination adopté par les ligands **I** dépend bien évidemment de la nature du métal mais aussi d'autres facteurs dont notamment les substituants sur l'azote, le groupement  $\text{R}^3$ , les co-ligands et les contre-ion. <sup>1</sup> L'apport du groupe d'Elsevier sur l'influence de ces différents paramètres a été considérable. <sup>2-7</sup> Leurs travaux ont permis en particulier de mettre en évidence l'occurrence de migration de protons du carbone méthylénique vers l'azote iminophosphorane, et de nous faire ainsi toucher du doigt la subtilité des propriétés de coordination de ces ligands.

Le ligand **I** portant un groupement TMS sur l'azote a été étudié de manière approfondie, soit sous sa forme neutre, soit comme précurseur d'anions  $\text{I}^-$  et  $\text{I}^{2-}$ . La réactivité de la liaison N-TMS a elle aussi été exploitée en particulier par Roesky pour synthétiser des cyclométallaphosphazènes où le ligand n'est plus un imino mais un imido-phosphorane. <sup>8-12</sup> L'étude de ce mode de coordination un peu exotique a laissé place à celle de la coordination des anions dérivés.



**Schéma 5- 2 :** modes de coordination du monoanion  $I^-$

Tirant parti de l'acidité des protons du groupement méthyle pontant, il a été possible d'accéder très aisément à l'anion correspondant  $I^-$ , dont l'étude en coordination aux métaux des groupes 9, a été initiée par le groupe d'Elsevier au début des années 90.<sup>13,14</sup> La coordination à l'iridium se trouve être assez riche puisque les trois modes (**IV**, **V** et **VI**) de coordination connus pour les anions (voir **Schéma 5- 2**) ont été observés en jouant sur les co-ligands ou le degré d'oxydation du métal. Par la suite, la coordination a été étendue à d'autres métaux de transition tels que  $Cr^{15}$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $^{16}Co$ ,  $Ni^{17}$  et  $Ru^{18-20}$ . La majeure partie des complexes de métaux d obtenus adopte une coordination bidentate de type  $\kappa^2-(N, N)$ .

Enfin l'exploration des aptitudes des anions en coordination a été enrichie par les travaux du groupe de Roesky sur la complexation des métaux f. Roesky et ses collaborateurs ont en effet mis au point une stratégie de métathèse extrêmement efficace à partir de l'anion potassique pour synthétiser tous les complexes de lanthanides trivalents.<sup>21-27</sup> Cette méthodologie s'est avérée tout aussi efficace pour coordonner les anions bis(iminophosphoranyl)méthanure aux alcalino-terreux ( $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Ba$  et  $Sr$  ont été décrits).<sup>24,28,29</sup> L'intérêt grandissant pour ces anions vient de leur analogie structurale avec les  $\beta$ -dicétiminates qui connaissent un succès indiscutable en catalyse. Néanmoins, la chimie des  $\beta$ -dicétiminates (coordination et catalyse) s'avère au fil des publications difficilement transposable à leurs parents phosphorés (bis(iminophosphoranyl)méthanures). Nous verrons d'ailleurs dans ce chapitre que les calculs DFT permettent de bien comprendre en quoi ces deux structures sont différentes et que leur comparaison stricte est abusive.

Même si les anions lithiés  $I^-Li^+$  ont été exploités très tôt en coordination, la première structure à l'état solide n'a été décrite que relativement récemment par Cavell. Le monoanion peut selon le solvant dans lequel il est cristallisé, adopter dans le cristal un arrangement monomère<sup>30</sup> ou dimère.<sup>31</sup>

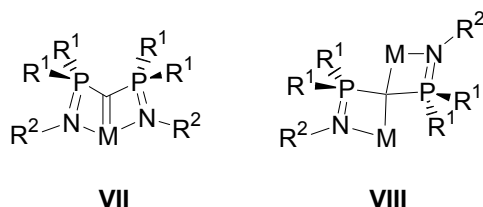
Pour résumer, il existe deux grandes approches pour l'étude de la complexation du monoanion  $I^-$  : une stratégie i) qui consiste à former l'anion lithié ou potassique ou ii) de générer l'anion directement dans la sphère de coordination des métaux, ce qui nécessite l'emploi de précurseurs ayant des ligands basiques au sens de Bronsted.<sup>32,33</sup> On devine immédiatement que la première approche est la plus versatile puisqu'il suffit de procéder à une métathèse pour accéder à tous les complexes imaginables.<sup>34</sup>

Pour clore cette étude bibliographique sur les monoanions, il nous a semblé important de citer les résultats en catalyse impliquant ces ligands anioniques même si les publications à ce sujet restent assez rares. Les complexes d'aluminium se trouvent être efficaces en polymérisation d'éthylène<sup>35</sup> et les complexes de lanthanides trivalents en hydroamination intramoléculaire<sup>24,25</sup> et en

polymérisation (méthacrylate de méthyle et  $\epsilon$ -caprolactone).<sup>23</sup> Ces résultats restent très modestes comparés à ce qui a été décrit avec les  $\beta$ -dicétiminates, mais sont très encourageants. Nous verrons que la différence essentielle entre ces deux systèmes, réside dans le caractère « non innocent » du carbanion méthylénique dans les bis(iminophosphoranyl)méthanures.

La dernière partie de cette introduction concerne les dianions géminés dérivés de **I**. Les travaux pionniers dans le domaine remontent aux années 50 avec la préparation du dilithiométhane par Wittig<sup>36</sup>, West<sup>37,38</sup> et Ziegler<sup>39</sup>. Après ces travaux sur les gem-dianions non stabilisés, de nombreux exemples de dithiomethanesulfone notamment, ont été décrits dans la littérature.<sup>40</sup> Les gem dianions dérivés de bis(iminophosphoranyl)méthane sont quant à eux parmi les plus exploités en coordination pour accéder à des complexes alkylidènes. Par ailleurs, la famille des gem dianions a été enrichie récemment par les travaux de Cantat et al. sur la synthèse et l'étude théorique de dianions géminés de bis(thiophosphinoyl)méthane et bis(phosphonate)méthane (analogues chalcogènes des bis(iminophosphoranyl)méthandiure).<sup>41</sup>

La première structure à l'état solide de bis(iminophosphoranyl)méthandiure **I**<sup>2-</sup> a été décrite indépendamment en 1999 par Cavell et coll.<sup>42</sup> et Stephan et coll.<sup>43</sup> Le dilithiométhane (stabilisé par les iminophosphoranes substitués TMS) s'organise en dimère non solvaté et présente des bouleversements structuraux importants par rapport au ligand neutre de départ. Le dilithiométhane **I**<sup>2-</sup> a ensuite été exploité comme brique élémentaire pour construire différents complexes carbéniques.



**Schéma 5- 3** : modes de coordination des gem-dianions.

Là encore, deux stratégies sont possibles pour obtenir les complexes alkylidènes : i) synthétiser le dilithiométhane puis faire la transmétallation (Ti, Zr, Pt, Cr) ou ii) générer le dianion directement dans la sphère de coordination du métal (Ti, Zr, Hf, Sm, Al). La coordination des dianions (voir **Schéma 5- 3**) peut se faire selon deux possibilités **VII** (Ti, Zr, Pt, Hf, Sm) ou **VIII** (Cr et Al).

Finalement, la chimie de coordination des bis(iminophosphoranyl)méthanés et de ses dérivés anioniques que nous avons présentée dans cette introduction, illustre la diversité des modes de coordination selon la nature du métal bien sûr mais aussi des substituants portés par l'azote de l'imino-phosphorane. Or, la méthodologie de synthèse systématiquement employée (réaction de Staudinger) pour la synthèse de ces ligands a limité les schémas de substitution de l'azote aux groupements TMS et aux aromatiques.

Ce dernier chapitre de thèse concerne la synthèse de nouveaux bis(iminophosphoranyl)méthanes aliphatiques dont une version chirale. La stratégie choisie repose sur la bromation de la diphosphine DPPM suivie du piégeage par différentes amines primaires. Les sels de bis(aminophosphonium) obtenus ont été déprotonés successivement pour isoler et caractériser les monolithiométhane et dilithiométhane correspondants. Au cours de cette étude nous serons amenés à exploiter des calculs par DFT pour comprendre l'origine des bouleversements structuraux et de mieux cerner la structure électronique des différents intermédiaires.

## II- Synthèse par bromation de la DPPM

Les synthèses précédemment décrites de bis(iminodiphénylphosphoranyl)méthane exploitaient la réaction de Staudinger et ont permis d'étudier les dérivés triméthylsilyle et aryle.<sup>44</sup> A notre connaissance aucune synthèse de ces bis iminophosphoranes avec des groupements aliphatiques ou chiraux n'a encore été décrite. L'avantage de la réaction de Kirsanov comme nous l'avons souligné à maintes reprises est de permettre l'accès notamment aux dérivés chiraux.

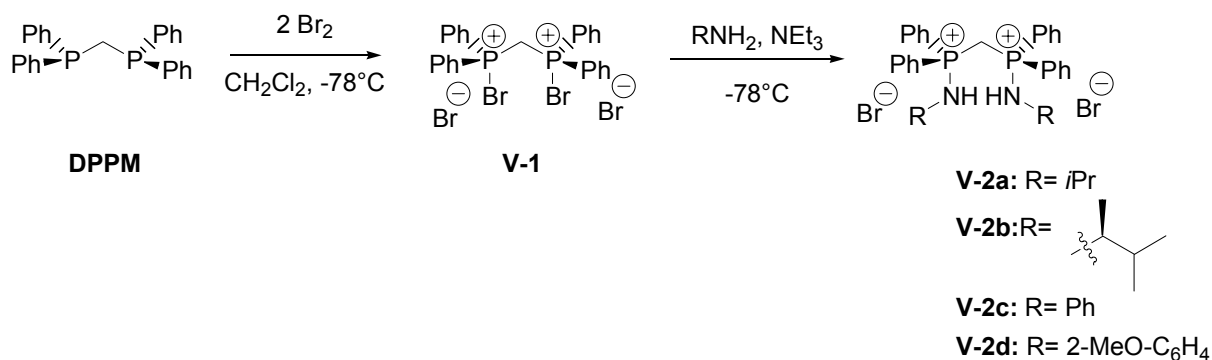


Schéma 5- 4

La double bromation de la dppm s'effectue sans difficultés par addition, à basse température, de dibrome sur une solution de la diphosphine dans le dichlorométhane. La suspension blanche obtenue est caractérisée en RMN <sup>31</sup>P par un singulet à 48 ppm correspondant à l'adduit bis bromé de la dppm **V-1**. Ce dernier est piégé par deux équivalents d'amine primaire en présence de triéthylamine pour donner une solution transparente. Le brut analysé par RMN <sup>31</sup>P exhibe un singulet vers 35 ppm pour les dérivés d'amines aliphatiques (**V-2a** et **2b**) et vers 30 ppm (**V-2c** et **2d**) pour les dérivés d'amines aromatiques. Le brut réactionnel est tiré à sec et le résidu dissous dans le THF afin de précipiter le bromure de triéthylammonium. Les bis sels d'aminophosphonium **V-2a** à **d**, purifiés par filtration de la suspension précédente, sont obtenus sous forme de solide blanc avec des rendements allant de 62 à 70%.

Nous avons tenté de synthétiser par la même méthode des dérivés plus encombrés (dérivés par exemple de la diisopropylaniline, ou de l'isopinocampénylamine). Néanmoins l'adduit bis bromé **V-1** s'est montré très peu réactifs vis-à-vis de ces amines encombrées, même après chauffage prolongé. Notre approche est donc complémentaire à la méthode de Staudinger largement exploitée et qui elle permet d'isoler sans difficulté les dérivés de diisopropylphénylazide par exemple.

Les dications **V2a-d** ont été caractérisés par les techniques usuelles de RMN et une étude par diffraction des RX a pu être réalisée sur le dérivé chiral **V-2b**.

Nous avons rassemblé dans le **Tableau 5- 1** quelques caractéristiques RMN concernant les dications.

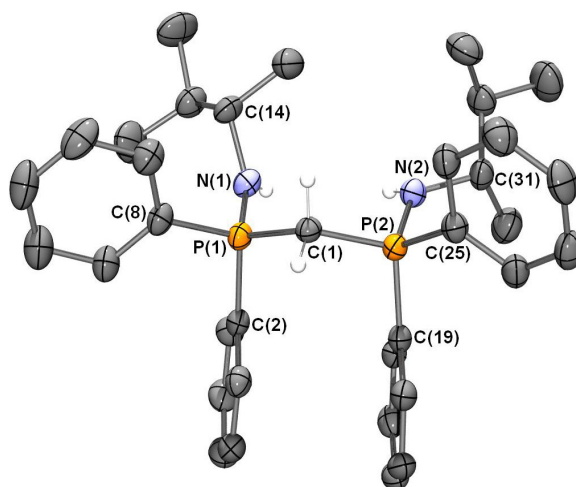
	RMN $^{31}\text{P}$	RMN $^1\text{H}$		RMN $^{13}\text{C}$
		PCH <sub>2</sub> P	NH	PCH <sub>2</sub> P
<b>V-2a</b>	33.7	6.41 (t, $^2J_{\text{HP}}=15.9$ Hz)	6.86 (dd, $^2J_{\text{HP}}=10.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=6.4$ Hz)	21.0 (t, $^1J_{\text{CP}}=63$ Hz)
<b>V-2b</b>	35.2	6.85 (t, $^2J_{\text{HP}}=16.4$ Hz)	6.75 (s large)	22.5 (t, $^1J_{\text{CP}}=64$ Hz)
<b>V-2c</b>	29.7	6.67 (t, $^2J_{\text{HP}}=15.9$ Hz)	Non observé	23.8 (t, $^1J_{\text{CP}}=59$ Hz)
<b>V-2d</b>	34.9	5.75 (t, $^2J_{\text{HP}}=14.1$ Hz)	9.53 (d, $^2J_{\text{HP}}=10.0$ Hz)	30.3 (t, $^1J_{\text{CP}}=61$ Hz)

**Tableau 5- 1 :** Données RMN  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  dans  $\text{CDCl}_3$  (les déplacements chimiques sont donnés en ppm)

Les dications sont caractérisés en RMN  $^{31}\text{P}$  par un singulet entre 29.7 et 35.2 ppm, plus déblindés d'environ 55 ppm par rapport à la dppm de départ. Cette évolution vers les plus bas champs est cohérente avec le passage d'une phosphine à un aminophosphonium nettement plus appauvri électroniquement.

En RMN  $^1\text{H}$ , les protons méthyléniques apparaissent sous forme de triplet entre 6.41 et 6.67 ppm. Ce triplet se simplifie en singulet dans le spectre  $^1\text{H}$   $\{^{31}\text{P}\}$ , ce qui est en accord avec le couplage de ces protons avec deux phosphores magnétiquement équivalents. Ces protons qui résonnaient à 2.80 ppm pour la dppm de départ, se trouvent déblindés de plus de 3 ppm, ce qui confirme la formation du groupement aminophosphonium. Dans la plupart des cas, on voit également les deux protons NH des fonctions aminophosphoniums.

Des cristaux incolores ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution de **V-2b** dans le THF. Ce dication dont une molécule est représentée à la **Figure 5- 1**, cocrystallise avec une molécule de THF dans la maille.



**Figure 5- 1 :** vue ortep d'une molécule de **V-2b**. Les hydrogènes sauf ceux portés par les azotes et le carbone méthylénique et les deux ions bromures ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : P(1)-N(1) 1.606(3) P(1)-C(2) 1.788(3) ; P(1)-C(8)



1.796(3);  $P(1)-C(1)$  1.828(3);  $P(2)-N(2)$  1.624(3);  $P(2)-C(19)$  1.786(3);  $P(2)-C(25)$  1.789(3);  $P(2)-C(1)$  1.818(3);  $N(1)-C(14)$  1.492(4);  $N(2)-C(31)$  1.494(4);  $N(1)-P(1)-C(1)$  114.3(1);  $P(2)-C(1)-P(1)$  119.6(2);  $N(2)-P(2)-C(1)$  110.3(1);  $C(14)-N(1)-P(1)$  128.6(2);  $C(31)-N(2)-P(2)$  123.6(2).

La structure obtenue confirme bien la nature dicationique du sel **V-2b** et on peut noter que deux des phényles portés par les atomes de phosphores se positionnent pour favoriser une interaction de  $\pi$ -stacking. En effet, les aromatiques incluant les carbones C(2) et C(19) sont quasi parallèles décalés et se trouvent à une distance comprise entre 3.379 et 3.683 Å. Le décalage entre les deux phényles peut être quantifié par l'angle de torsion C(2)-P(1)-P(2)-C(19) qui vaut 5.5 degrés. Enfin, on peut remarquer que les longueurs de liaison P-N (1.606(3) et 1.624(3) Å) sont plutôt courtes pour des liaisons simples PN.

Ayant obtenu avec succès les bis sels d'aminophosphonium, nous avons abordé leur déprotonation séquentielle pour obtenir le monocation d'aminophosphonium, le bis iminophosphorane, le monoanion et enfin le dianion correspondants.

### III- Déprotonation séquentielle jusqu'aux dianions géminaux

Les différentes déprotonations que nous avons effectuées sur les bis aminophosphoniums sont résumées dans le Schéma 5- 5. Les sous parties suivantes traiteront plus précisément de chaque étape jusqu'au dianion.

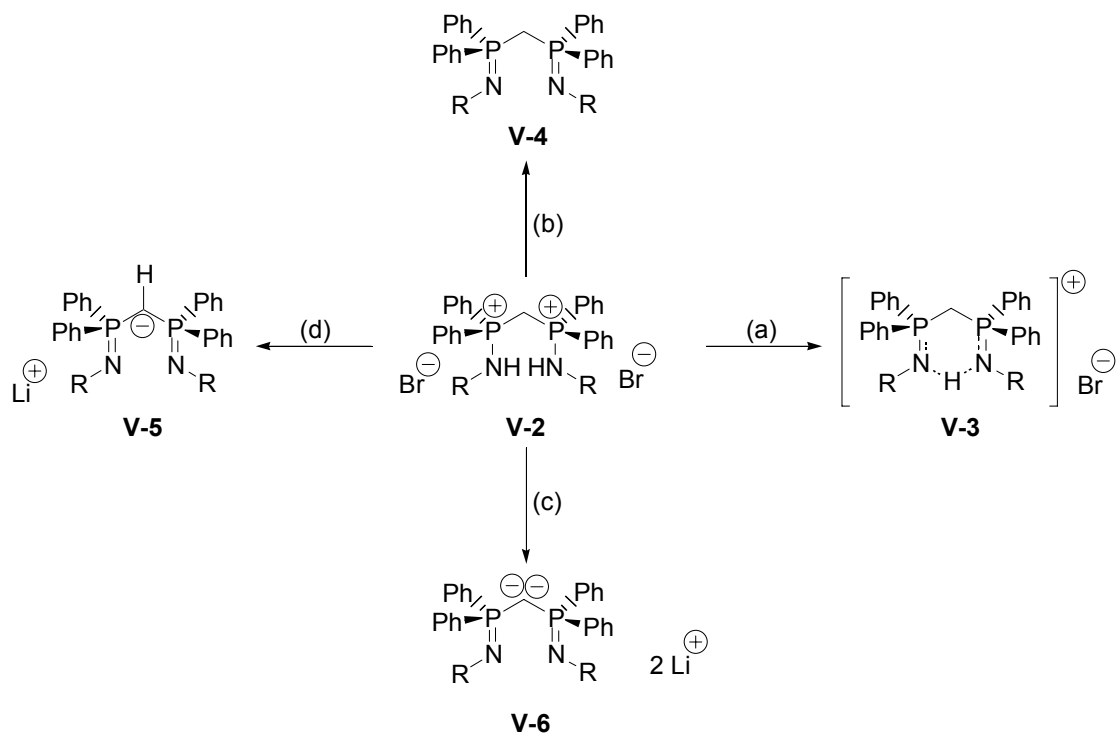


Schéma 5- 5

Enfin, les discussions sur les données RMN se feront sur deux exemples représentatifs : un dérivé aliphatique et un dérivé aromatique parmi les quatre exemples **V-xa** à **d** (x=2 à 6).

### III-1- Monocation : shift (1, 3) du proton

Le monocation de bis aminophosphonium résulte de la réaction du bis(aminophosphinoyl)méthane avec un équivalent de base (MeLi, *n*BuLi, NEt<sub>3</sub> ou même de l'eau).

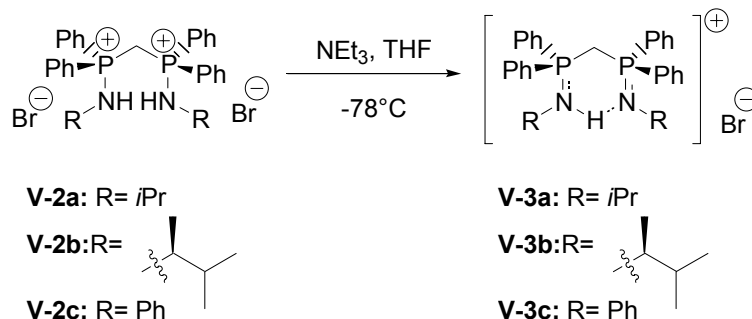


Schéma 5- 6

Les monocations **V-3** sont obtenus sous forme de solides blancs et ont été caractérisés par toutes les techniques RMN disponibles au laboratoire. En RMN <sup>31</sup>P, les monocations **V-3a** et **V-3c** sont caractérisés par un singulet à 30.9 et 26.6 ppm respectivement soit environ 3 ppm plus blindés que les dications **V-2** correspondants. D'autre part, les deux phosphores apparaissent sous forme d'un seul singulet, ce qui traduit un échange rapide du proton NH à l'échelle de temps de la RMN.

En RMN <sup>1</sup>H, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux protons NH qui doivent intégrer pour un proton et le déplacement du PCH<sub>2</sub>P devrait être révélateur d'une augmentation globale de la densité électronique sur les deux phosphores. Les spectres RMN <sup>1</sup>H ont permis de repérer les protons NH à 5.44 ppm pour **V-3a** et à 8.89 ppm pour **V-3c**. Les protons méthyléniques résonnent à 1.94 et 2.09 ppm pour **V-3a** et **V-3c** respectivement soit 4.5 ppm plus blindés que les dications **V-2** correspondants. L'amplitude du blindage des protons PCH<sub>2</sub>P est on ne peut plus significative et va bien dans le sens prédit plus haut. Nous achèverons cette étude par le rapport des aires sous les pics correspondants aux fonctions NH et PCH<sub>2</sub>P qui est de 2 :1, au lieu de 1 :2. Ce rapport des aires suggère par conséquent une structure du type **V-3 (B)** représentée dans le Schéma 5- 7.

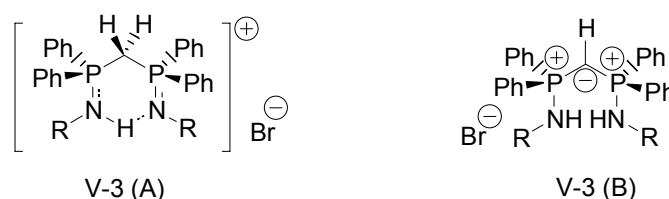
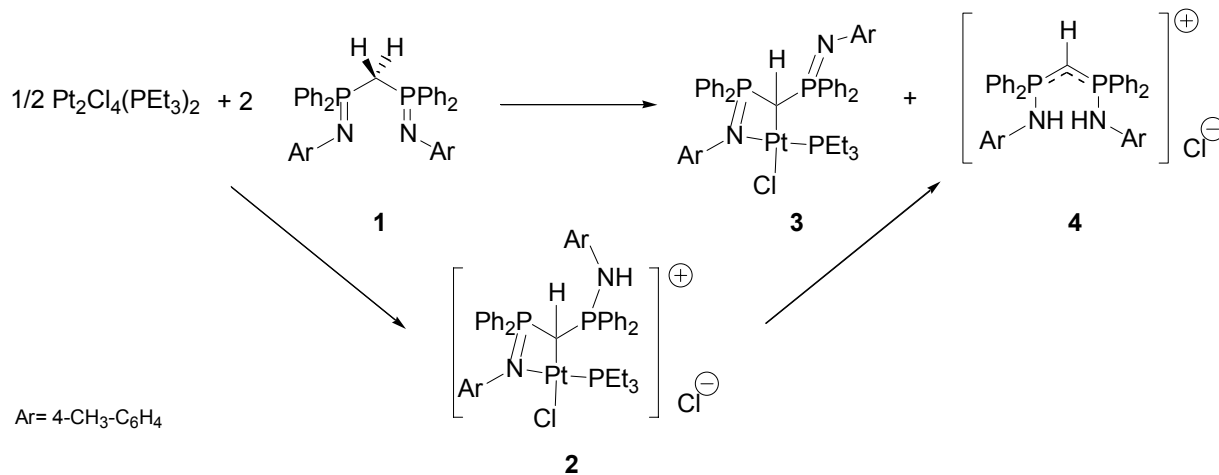


Schéma 5- 7

De plus, le carbone du pont PCH<sub>2</sub>P résonne en RMN <sup>13</sup>C à 9.9 ppm sous forme de triplet (<sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 138 Hz) soit plus de 10 ppm plus blindé que pour **V-2**. Ce même carbone analysé par DEPT135 présente une substitution en hydrogène impaire (CH ou CH<sub>3</sub>) au lieu de la substitution paire

attendue pour la structure **V-3 (A)**. Toutes ces observations convergent vers la structure **V-3 (B)** résultant formellement d'une migration de proton (1,3) à partir de **V-3 (A)**.

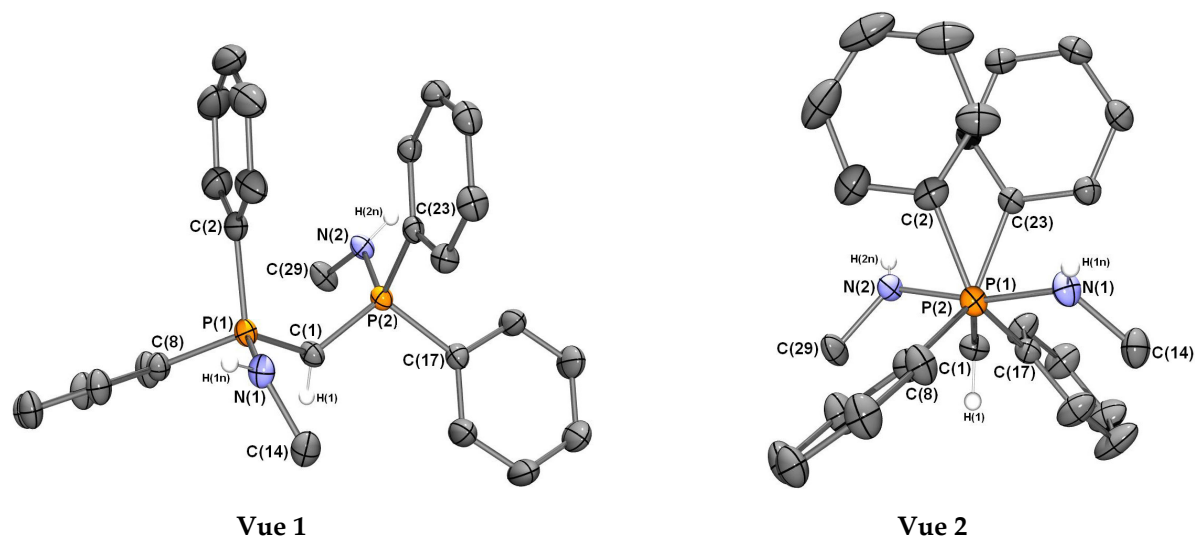
Une telle structure a été décrite par Avis et al. en 1995 <sup>5</sup> comme sous produit de la réaction de coordination au platine de bis iminophosphoranes dérivés de la dppm (Schéma 5- 8).



La coordination des bis(iminophosphoranyl)méthanes aux métaux mous comme le platine est du type ( $\sigma$ -N, $\sigma$ -C) et non ( $\sigma$ -N, $\sigma$ -N') comme on pourrait le prévoir intuitivement. Le travail d'Avis et al. a permis de montrer que les bis iminophosphoranes formaient préférentiellement des métallacycles à quatre chaînons avec le platine, avec une migration concomitante (1,3) du proton du PCH<sub>2</sub>P vers l'azote de l'imino phosphorane pour donner le complexe ( $\sigma$ -N, $\sigma$ -C) **2**. Le deuxième équivalent de ligand **1** joue le rôle de base en captant HCl conduisant ainsi au monocation **4**. Le mécanisme exact de cette transformation n'est pas encore entièrement élucidé. En particulier, on ne sait pas si la migration a lieu dans la sphère de coordination du platine ou si la protonation des iminophosphoranes conduit systématiquement au monocation **4** de structure plutôt inattendue.

Nous sommes parvenus à cristalliser le monocation **V-3a** par diffusion d'hexane dans une solution de **V-3a** dans le dichlorométhane. Une molécule de la maille est donnée à la **Figure 5- 1** sous deux angles différents. Nous avons omis de représenter les groupements isopropyles portés par les atomes d'azote. Enfin, nous tenons à faire remarquer que la position de l'atome d'hydrogène H(1) porté par le carbone pontant C(1) et les hydrogènes H(1n) et H(2n) portés par les azotes N(1) et N(2) ont été localisés et non calculés.

La structure résolue par diffraction des RX sur monocristaux est bien la forme B, prédite par les données RMN (vide supra).



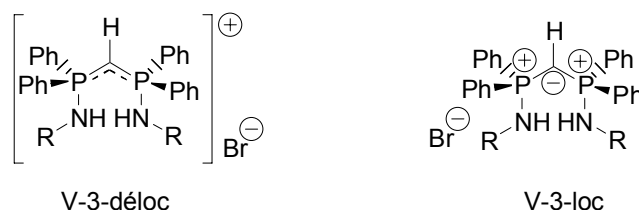
**Figure 5- 2 :** vue ortep d'une molécule de **V-3a**. Les hydrogènes sauf ceux portés par les azotes et le carbone méthylénique et les deux ions bromures ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : P(1)-N(1) 1.641(2) ; P(1)-C(1) 1.698(2) ; P(1)-C(2) 1.802(2) ; P(1)-C(8) 1.810(2) ; P(2)-N(2) 1.636(2) ; P(2)-C(1) 1.698(2) ; P(2)-C(23) 1.804(2) ; P(2)-C(17) 1.810(2) ; N(1)-C(14) 1.471(2) ; N(2)-C(29) 1.469(3) ; N(1)-P(1)-C(1) 113.3(1) ; C(14)-N(1)-P(1) 121.7(1) ; C(29)-N(2)-P(2) 123.9(1) ; P(1)-C(1)-P(2) 126.5(1) ; N(2)-P(2)-C(1) 113.3(1).

La somme des angles autour du carbone C(1) est de  $359^\circ$  attestant de la géométrie trigonale plane de ce carbone. La longueur des liaisons P(1)-N(1) et P(2)-N(2) valent 1.641(2) Å et 1.636(2) Å respectivement, ce qui corrobore le caractère simple de cette liaison. Les longueurs de liaisons P-C méritent quelques commentaires.

	P(1)-C(1)	P(2)-C(1)	P(1)-C(sp <sup>2</sup> )	P(1)-C(sp <sup>2</sup> )	P(2)-C(sp <sup>2</sup> )	P(2)-C(sp <sup>2</sup> )
<b>V-2</b>	1.828(3)	1.818(3)	1.796(3)	1.788(3)	1.786(3)	1.789(3)
<b>V-3</b>	1.698(2)	1.698(2)	1.802(2)	1.810(2)	1.804(2)	1.810(2)

**Tableau 5- 2 :** Quelques paramètres choisis (en Å) dans les structures à l'état solide des composés **V-2** et **V-3**.

On peut noter que les liaisons P-C(sp<sup>2</sup>) sont en moyenne plus longues de 0.02 Å dans la structure de **V-3**. Au contraire, les liaisons P(1)-C(1) et P(2)-C(1) sont significativement plus courtes ( $\Delta$  (P-C(1))~0.12 Å) pour **V-3** comparée à **V-2**. Ceci laisse penser que la liaison P-C(1) présente un caractère partiel de double liaison, qui serait cohérent avec une écriture de Lewis du type V-3-déloc où la charge plus est délocalisée sur le squelette PCHP comme illustré sur le Schéma 5- 9.



**Schéma 5- 9**

L'étude théorique par DFT présentée en partie IV-, aura pour objet entre autre de conclure sur le caractère double de la liaison.

### III-2- Bisiminophosphorane : deux formes tautomères

La deuxième étape de ce travail se concentre sur la transformation des dications en bis(iminophosphoranes) correspondants. Nous distinguerons dans la présentation qui suit les cas des dérivés aromatiques et aliphatiques. En effet, la réaction de deux équivalents de methyllithium avec le dication **V-2c** donne après retour à température ambiante l'imino-phosphorane correspondant **V-4c** dont la formation est mise en évidence par un singulet à -2.8 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$ . Ce déplacement étant tout à fait caractéristique de la fonctionnalité iminophosphorane.

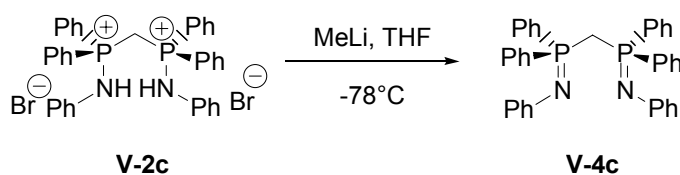
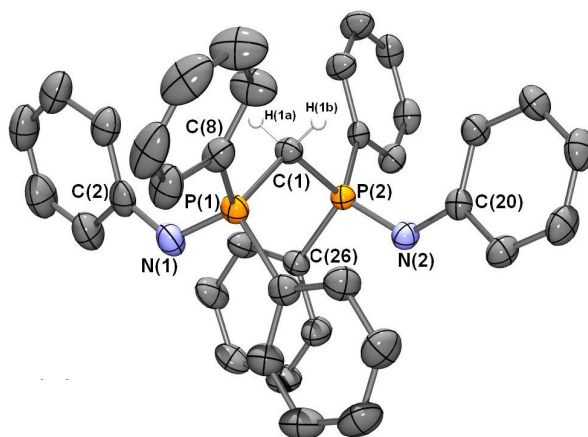


Schéma 5- 10

Après extraction au toluène visant à éliminer les sels de bromure de lithium, le bis iminophosphorane **V-4c** est isolé avec un rendement de 94% sous forme de solide blanc, sensible à l'air et à l'humidité et caractérisé par RMN dans le THF- $d_8$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  comporte un triplet à 4.12 ppm intégrant pour 2 protons qui se simplifie en singulet sur le spectre  $^1\text{H}$   $\{^{31}\text{P}\}$ . Ce signal est attribué aux protons méthyléniques  $\text{PCH}_2\text{P}$  qui couplent bien avec deux phosphores magnétiquement équivalents. On peut noter que le déplacement chimique de ces protons est 2.5 ppm plus blindé comparé au dication correspondant, ce qui est cohérent avec la diminution de la charge positive sur les phosphores adjacents. Quant aux spectres  $^{13}\text{C}$ , le carbone  $\text{PCH}_2\text{P}$  a été identifié à 15.2 ppm sous forme de triplet ( $^1J_{\text{CP}} = 66.0 \text{ Hz}$ ).

**V-4c** a été cristallisé par diffusion d'hexane dans une solution de THF contenant le composé. Les cristaux incolores obtenus ont été étudiés par diffraction des RX et une molécule de la maille est représentée en **Figure 5- 3**.

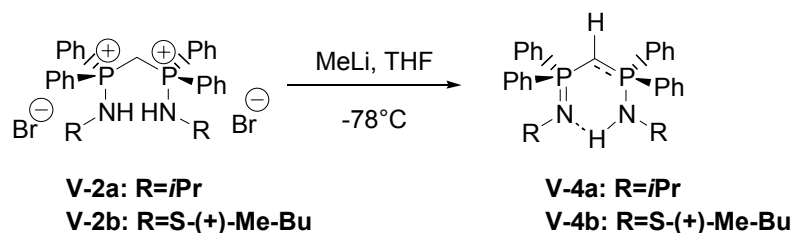


**Figure 5- 3 :** vue ortep d'une molécule de **V-4c**. Les hydrogènes sauf ceux portés par le carbone méthylénique ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : P(1)-N(1) 1.566(1) ; P(1)-C(14) 1.805(2) ; P(1)-C(8) 1.820(2) ; P(1)-C(1) 1.830(2) ; P(2)-N(2) 1.565(1) ; P(2)-C(26) 1.799(1) ; P(2)-C(32) 1.817(1) ; P(2)-C(1) 1.831(1) ; N(1)-C(2) 1.389(2) ; N(2)-C(20) 1.393(2) ; C(1)-H(1A) 0.93(2) ; C(1)-H(1B) 1.00(2) ; N(1)-P(1)-C(1) 113.57(7) ; C(2)-N(1)-P(1) 126.2(1) ; C(20)-N(2)-P(2) 127.3(1) ; P(1)-C(1)-P(2) 115.97(7) ; P(1)-C(1)-H(1A) 110(1) ; P(2)-C(1)-H(1A) 105(1) ; P(1)-C(1)-H(1B) 104(1) ; P(2)-C(1)-H(1B) 110(1) ; H(1A)-C(1)-H(1B) 111(1) ; N(1)-P(1)-C(14) 106.55(7) ; N(1)-P(1)-C(8) 117.45(7) ; C(14)-P(1)-C(8) 103.44(7).

La géométrie adoptée par le bis iminophosphorane **V-4c** à l'état solide place les iminophosphoranes en trans de part et d'autre du plan PCP. Les longueurs de liaisons P(1)-N(1) et P(2)-N(2) (1.566(1) Å et 1.565(1) Å respectivement) se situent dans la plage communément rencontrée pour les iminophosphoranes et nettement plus courtes que dans le dication. Les hydrogènes portés par le carbone du pont PCP ont été affinés et attestent de la nature tétraédrique du carbone C(1). Enfin les liaisons P(1)-C(1) et P(2)-C(2) (1.830(2) et 1.831(1)) sont comme escompté plus longues que dans le monocation d'environ 0.1 Å, en parfait accord avec des liaisons P(V)-C simples.

La même réaction de déprotonation sur les dérivés aliphatiques **V-2a** (et **V-2b**) donne un nouveau produit organophosphoré **V-4a** (et **V-4b** respectivement) caractérisé en RMN  $^{31}\text{P}$  par un singulet à 27.1 ppm dans le THF. Ce déplacement chimique est assez surprenant dans la mesure où les iminophosphoranes résonnent en  $^{31}\text{P}$  dans une gamme allant de -15 à 10 ppm et que les iminophosphoranes ont en général des déplacements assez différents du sel d'aminophosphonium correspondant. Par ailleurs, au lieu d'un seul signal attendu en RMN  $^1\text{H}$  pour les protons aliphatiques (triplet intégrant pour deux protons du  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), nous avons identifié deux signaux à 0.82 ppm et 6.99 ppm, intégrant chacun pour un proton. Le signal le plus blindé correspond à un CH et l'autre ne corrélant avec aucun  $^{13}\text{C}$  (dans les RMN à 2D) a été attribué par conséquent à un groupement amino NH. En RMN  $^{13}\text{C}$ , la résonance de la fonction PCP est de nouveau fortement déplacée vers les hauts champs ( $\delta$  9.2 ppm) traduisant une forte densité électronique sur ce carbone. Ce dernier apparaît en RMN DEPT135 comme un carbone de CH et non  $\text{CH}_2$  comme on pourrait s'y attendre. Tous ces éléments nous conduisent à proposer

pour les iminophosphoranes en série aliphatique une structure tautomère semblable à celle des monocations (voir Schéma 5- 11).



*Schéma 5- 11*

Le résultat de la déprotonation est donc radicalement différent selon la nature (aliphatique ou aromatique) du groupement porté par l'azote.

Pour la forme tautomère obtenue pour **V-4a** (et **V-4b**), les deux phosphores sont équivalents en RMN  $^{31}\text{P}$  (singulet à 27.1 ppm). Par conséquent, les groupements PN doivent nécessairement être du même côté du plan PCP pour permettre un échange rapide du proton NH entre l'aminophosphonium et l'imino-phosphorane, conduisant ainsi à des phosphores équivalents en RMN.

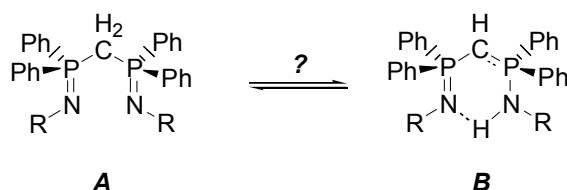


Schéma 5- 12

Nous avons tenté d'étudier le composé **V-2a** en RMN à basse température pour éventuellement mettre en évidence l'équilibre tautomère (entre **A** et **B**) ou tout simplement de visualiser l'échange de proton entre les deux azotes. Mais même à -80°C, nous n'avons pas mis en évidence d'élargissement et encore moins de décoalescence de pics. Finalement la forme tautomère **B** est vraisemblablement une structure cyclique à l'état liquide.

Nous avons retrouvé des éléments dans la littérature concernant cette structure inhabituelle en particulier dans les travaux d'Elsevier sur la coordination des bis(iminophosphoranyl)méthanés aux métaux du groupe 10. <sup>5</sup> En effet, la réaction stoechiométrique d'un dimère de platine avec un bis(iminophosphoranyl)méthane, procède par coordination monodente  $\kappa^1$  à l'azote, passe intermédiairement par la forme tautomère *C* non coordonnée, pour donner finalement le complexe  $\sigma\text{N},\sigma\text{C}$ .

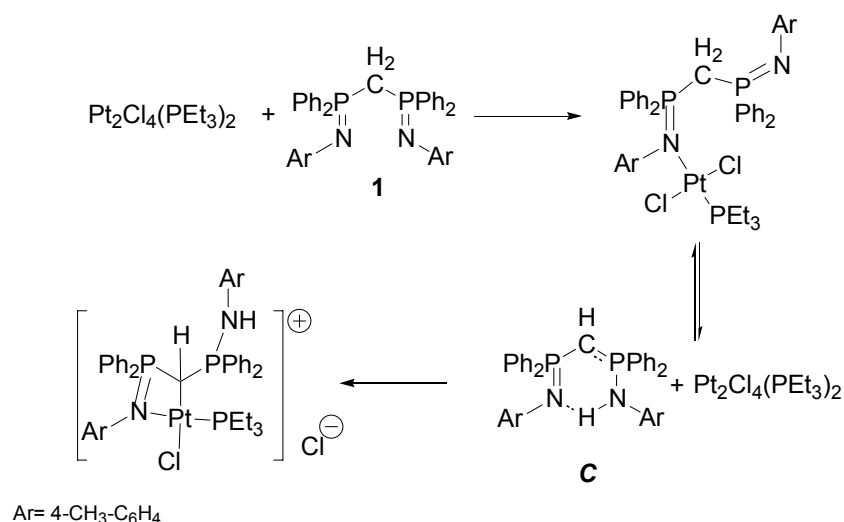


Schéma 5- 13

Le ligand C n'a pas été isolé mais caractérisé intermédiairement par RMN. Aucune mention n'est faite à la structure à l'état solide de ce composé. Nous pouvons également noter que les substituants portés par les azotes sont de type aromatique, alors que pour notre part, la forme tautomère des bis(iminophosphoranyl)méthane **V-4** n'a été mise en évidence que pour les dérivés aliphatiques. Cette prototropie (1,3) semble être gouvernée assez subtilement par des facteurs tels que : la basicité des groupements portés par l'azote, l'acidité du proton de PCH<sub>2</sub>P et certains métaux pouvant catalyser cet échange de proton.

### III-3- Monoanion et dianion :

La synthèse du monoanion à partir du bis iminophosphorane a déjà été décrite dans la littérature par l'équipe d'Elsevier en 1990.<sup>3</sup> Mais il fallut attendre les années 2000 pour que la première structure à l'état solide de monoanion bis(iminophosphoranyl)méthane soit publiée par Cavell et coll.<sup>30</sup> Cette structure incorpore des groupements triméthylsilyles sur les azotes et peut cristalliser sous deux formes : monomérique dans les solvants capables de coordonner les métaux alcalins<sup>30</sup> et dimérique dans les autres solvants.<sup>31</sup>

Pour notre part, nous avons abordé la synthèse du monoanion en un pot à partir du dication, ce qui revient à employer 3 équivalents de base par dication. Précisons également que la synthèse a été menée dans le THF ou l'éther diéthylique, ce qui présage d'une structure monomérique en tout cas à l'état solide si on se base sur les travaux précédemment décrits par Cavell.

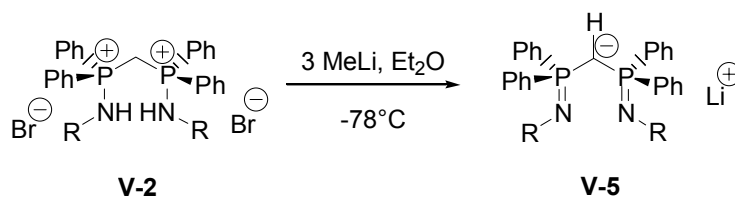


Schéma 5- 14



La déprotonation peut être menée indifféremment dans l'éther diéthylique ou le THF sans risque de dégradation de l'anion **V-5**. Les sels de bromure de lithium étant insolubles à l'éther, nous en avons tiré parti pour les éliminer du brut réactionnel. Le monoanion **V-5** a été isolé sous forme de solide blanc extrêmement sensible à l'humidité et l'air bien évidemment. Les caractérisations RMN ont été faites dans le THF- $d_8$  (en tube à vis) et la cristallisation par diffusion dans la boîte à gants. Le monoanion **V-5a** est caractérisé en RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  par un singulet à 21.2 ppm soit 6 ppm plus blindé que le « pseudo » bis iminophosphorane correspondant. En revanche, le dérivé aromatique **V-5c** présente un écart avec le bis iminophosphorane nettement plus marqué ( $\Delta\delta \sim +18$  ppm). Ceci peut aisément se comprendre lorsqu'on examine les changements structuraux et électroniques entre **V-4** et **V-5** (voir Schéma 5- 15).

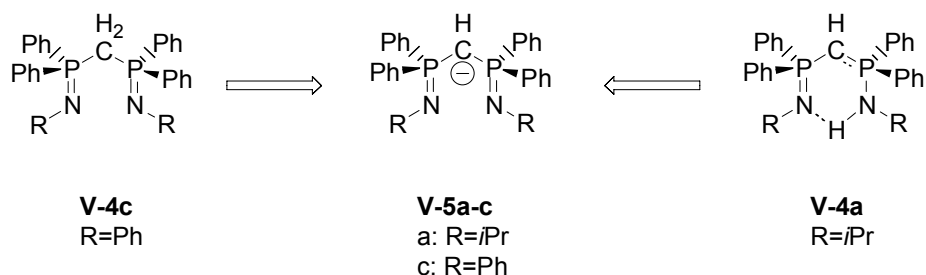
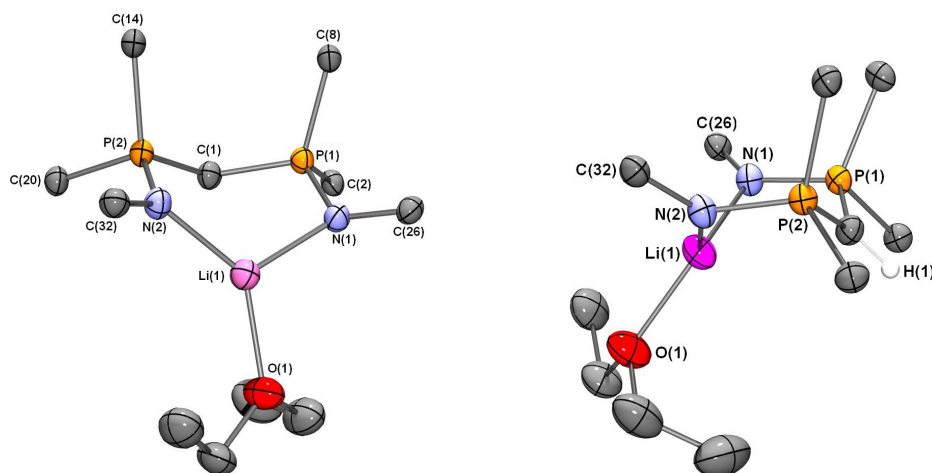


Schéma 5- 15

Dans la série aromatique, **V-4c** adopte la forme bis iminophosphorane **A** où le carbone PCH<sub>2</sub>P est plutôt électrophile, alors que l'anion **V-5c** incorpore un carbone PCHP chargé négativement. Inversement, le dérivé aliphatique **V-4a** (ou **b**) adopte la forme tautomère **B** où le carbone PCHP présente déjà un caractère anionique marqué qui est finalement très semblable à celui de l'anion **V-5a** (ou **b**) correspondant.

L'examen des spectres RMN  $^1\text{H}$  montre que le PCHP résonne sous forme de triplet (qui se simplifie en singulet en  $^1\text{H}$   $\{^{31}\text{P}\}$ ) à 0.86 ppm en accord avec la nature anionique du carbone. La RMN  $^{13}\text{C}$  atteste sans équivoque d'un nombre impair d'hydrogène sur le carbone PCHP. Comme attendu, les caractéristiques du monoanion aliphatique **V-5a** en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont extrêmement proches de celles du cation **V-4a** à un proton NH près.

Des monocristaux de **V-5** ont été étudiés par diffraction des RX, nous donnant ainsi accès à la structure à l'état solide du monoanion (voir **Figure 5- 4**).



**Figure 5- 4 :** vue ortep d'une molécule de **V-5c**. Les hydrogènes sauf celui porté par le carbone méthylénique ainsi que les phényles portés par les phosphores et les azotes ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : P(1)-N(1) 1.603(1) ; P(1)-C(1) 1.720(2) ; P(1)-C(2) 1.816(2) ; P(1)-C(8) 1.822(2) ; P(2)-N(2) 1.597(1) ; P(2)-C(1) 1.722(2) ; P(2)-C(20) 1.824(2) ; P(2)-C(14) 1.828(2) ; C(1)-H(1) 0.89(2) ; P(1)-C(1)-H(1) 115(1) ; P(2)-C(1)-H(1) 118(1) ; O(1)-Li(1) 1.954(3) ; N(1)-C(26) 1.401(2) ; N(1)-Li(1) 1.961(3) ; N(2)-C(32) 1.406(2) ; N(2)-Li(1) 1.989(3) ; C(1)-Li(1) 2.578(3) ; C(1)-H(1) 0.89(2) ; N(1)-P(1)-C(1) 108.91(7) ; N(2)-P(2)-C(1) 108.75(7) ; P(1)-C(1)-P(2) 125.9(1) ; C(26)-N(1)-P(1) 126.2(1) ; C(32)-N(2)-P(2) 128.9(1).

Comme escompté, le monoanion adopte une structure monomérique, où le cation lithium Li(1) est coordonné à la fois par les azotes des iminophosphoranes et par une molécule d'éther diéthylique. Plus précisément, **V-5c** présente un arrangement bateau formé par la séquence Li(1)-N(2)-P(2)-C(1)-N(1)-P(1). La somme des angles autour du carbone C(1) est 358° soulignant ainsi la planéité du carbanion. Les longueurs de liaison P-N et P-C(1) sont à comparer à celles de l'imino-phosphorane correspondant **V-4**. On note un raccourcissement significatif (0.1 Å) des liaisons P(1)-C(1) et P(2)-C(2) et un léger allongement des liaisons P(1)-N(1) et P(2)-N(2). En fait, la structure du monoanion s'apparente plus à celle du monocation **V-3** qu'à l'imino-phosphorane (forme A). Bien que nous ne disposions pas de la structure de la forme tautomère **V-4a** des imino-phosphoranes aliphatiques, nous pouvons raisonnablement penser qu'elle présente encore plus de similitudes avec celle du monoanion correspondant **V-5a**.

Par ailleurs, la longueur Li(1)-C(1) (2.578(3) Å) est très légèrement plus courte que la somme des rayons de van der Waals du carbone et du lithium (2.60 Å).<sup>45</sup> Cette longueur est à comparer à celles connues dans la littérature pour le phényllithium (tétramère [PhLi.(OEt<sub>2</sub>)]<sub>4</sub> 2.27-2.32 Å),<sup>46</sup> et pour les alkyles lithium tels que MeLi (2.23-2.27 Å).<sup>47</sup> L'interaction lithium carbone dans le monoanion **V-5** est par conséquent faible, on ne peut pas vraiment parler de liaison Li-C.

Ayant caractérisé le monoanion, nous avons ensuite abordé la synthèse du dianion toujours en un pot à partir du dication **V-2**.

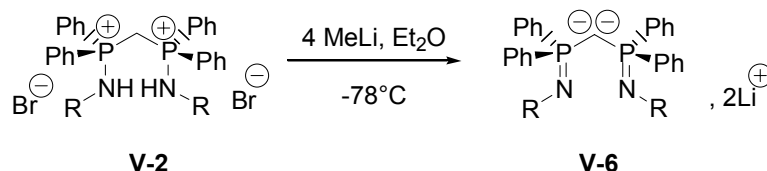
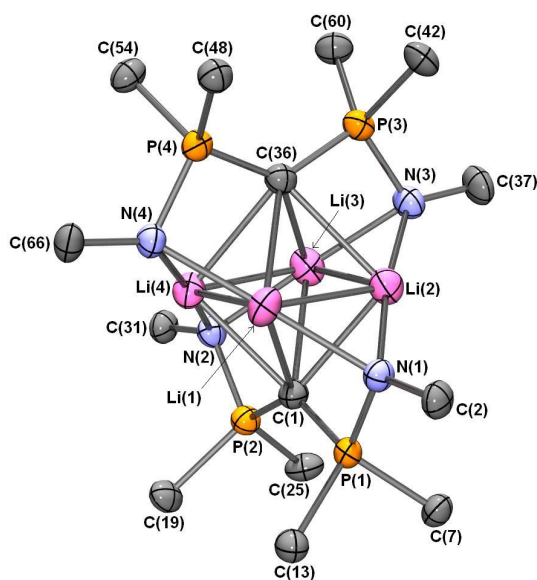


Schéma 5-16

Le choix du solvant n'est pas anodin. En effet, le dianion ne peut être synthétisé dans le THF sans observer de dégradation notable de celui-ci par réaction sur le solvant. Autant le monoanion peut être atteint avec des bases intermédiaires telles que : LDA, NaH, LiHMDS ; autant la deuxième déprotonation nécessite des bases plus fortes pour accéder au dianion géminé.

La mise en évidence directe de la formation du dianion en RMN, n'a pas été aisée pour des raisons de solubilité des espèces. En effet, les dianions aliphatiques **V-6a** et **V-6b** ont pu être seulement caractérisés par RMN  $^{31}\text{P}$  (19.2 et 18.5 ppm), alors que le dérivé aromatique **V-6c** (très insoluble) n'a même pas pu être caractérisé par les techniques RMN, du moins directement. Pour prouver néanmoins que nous sommes parvenus à synthétiser le dianion, celui-ci a été piégé par de l'eau lourde pour donner le bis(iminophosphoranyl)méthane- $\text{d}^2$  **V-4-d<sup>2</sup>** qui a pu être caractérisé sans problème dans le THF- $\text{d}^8$ . **V-4-d<sup>2</sup>** exhibe un quintuplet caractéristique en RMN  $^{13}\text{C}$  cohérent avec un couplage d'un carbone avec 2 deutériums (PCD<sub>2</sub>P).

Des cristaux du dianion chiral **V-6b** exploitables pour une étude par diffraction des RX ont été obtenus par évaporation progressive du solvant. Le dianion cocrystallise avec une molécule d'éther diéthylique, mais les ions lithium ne sont pas coordonnés par l'éther. Une vue « épurée » est donnée à la **Figure 5-5**.



**Figure 5-5** : vue orpèdre d'une molécule de **V-6b**. Les hydrogènes sauf ceux portés par le carbone méthylénique ont été omis par souci de clarté. Ellipsoïdes thermiques à 50%. Longueurs de liaisons (en Å) et angles (en deg) choisis : P(1)-N(1) 1.634(2) ; P(1)-C(1) 1.686(2) ; P(1)-C(13) 1.827(2) ; P(1)-C(7) 1.831(2) ; P(1)-Li(2) 2.644(4) ; P(1)-Li(1) 2.687(4) ; P(2)-N(2) 1.631(2) ; P(2)-C(1) 1.686(2) ; P(2)-C(19) 1.833(2) ; P(2)-C(25) 1.840(2) ; P(2)-Li(4) 2.655(3) ; P(2)-Li(3) 2.694(4) ; P(3)-N(3) 1.628(2) ; P(3)-C(36) 1.685(2) ; P(3)-C(60) 1.823(2) ; P(3)-C(42) 1.838(2) ; P(3)-Li(3) 2.651(4) ; P(3)-Li(2) 2.657(4) ; P(4)-N(4) 1.632(2) ; P(4)-C(36)

1.686(2); P(4)-C(54) 1.832(2); P(4)-C(48) 1.833(2); P(4)-Li(4) 2.643(4); P(4)-Li(1) 2.684(4); N(1)-C(2) 1.472(2); N(1)-Li(1) 2.048(4); N(1)-Li(2) 2.049(4); N(2)-C(31) 1.478(3); N(2)-Li(4) 2.043(4); N(2)-Li(3) 2.059(4); N(3)-C(37) 1.477(3); N(3)-Li(2) 2.035(4); N(3)-Li(3) 2.056(4); N(4)-C(66) 1.477(2); N(4)-Li(1) 2.042(4); N(4)-Li(4) 2.048(4); C(1)-Li(2) 2.339(4); C(1)-Li(4) 2.363(4); C(1)-Li(3) 2.419(4); C(1)-Li(1) 2.456(4); C(36)-Li(3) 2.341(4); C(36)-Li(4) 2.356(4); C(36)-Li(2) 2.377(4); C(36)-Li(1) 2.443(4); Li(1)-Li(2) 2.403(5); Li(1)-Li(4) 2.405(5); Li(2)-Li(3) 2.370(5); Li(3)-Li(4) 2.396(5); N(1)-P(1)-C(1) 102.6(1); N(2)-P(2)-C(1) 102.0(1); C(2)-N(1)-P(1) 120.2(1); N(4)-P(4)-C(36) 102.6(1); N(3)-P(3)-C(36) 101.9(1); C(31)-N(2)-P(2) 122.0(1); P(1)-C(1)-P(2) 133.6(1); P(3)-C(36)-P(4) 132.5(1); C(37)-N(3)-P(3) 121.5(2); C(66)-N(4)-P(4) 119.9(1).

Une structure de dianion de bis(iminophosphoranyl)méthane comportant des groupements TMS sur les azotes a été publiée indépendamment par les groupes de Stephan et de Cavell en 1999.<sup>42,43</sup> Cette structure est un dimère et comporte deux « types » de lithium avec des distances Li-N de 2.07 et 2.14 Å.

Dans le cas qui nous intéresse, le dianion **V-6b** adopte également une structure dimérique [(NP)<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub>]<sub>2</sub> hautement symétrique où il est possible de distinguer un octaèdre de coordination formé par 4 atomes de lithium et deux atomes de carbones C(1) et C(36). Les deux plans formés par NP(1)-C(1)-P(2)N et NP(3)-C(36)-P(4)N sont orthogonaux et chaque atome d'azote coordine deux atomes de lithium dans la structure, avec une distance Li-N moyenne de 2.048 Å. Contrairement à la structure publiée pour les TMS, les distances lithium-azote dans **V-6b** sont toutes équivalentes et de l'ordre de 2.05 Å. De même que pour le monoanion et le monocation, on observe dans la structure de **V-6b**, le raccourcissement des liaisons P-C endocycliques (0.12 Å) et un allongement des liaisons P-N (0.06 Å) par rapport à la structure de l'imino-phosphorane.

Cette structure de dilithiométhane stabilisé par des iminophosphoranyles chiraux est la première version chirale de cette famille de dianions géminés.

## IV- Etude par DFT des différentes structures :

La partie précédente nous a permis de suivre les évolutions structurales au cours des transformations successives depuis le dication d'aminophosphonium **V-2** jusqu'au dianion géminé de bis(iminophosphoranyl)méthane **V-6**. L'objet de cette partie du chapitre sera d'étudier d'un point de vue théorique les différents composés **V-2** à **6** en vue de rationaliser certains résultats expérimentaux inattendus et surtout d'acquérir une connaissance un peu plus fine de la structure électronique.

Les modélisations qui vont suivre seront, sauf indication contraire, par DFT (avec le programme Gaussian 03)<sup>48</sup> avec la fonctionnelle RB3PW91<sup>49-52</sup> et comme base : 6-31+G\*.<sup>53-55</sup> La convention adoptée pour repérer les molécules modèles est une numérotation en chiffres romains suivie éventuellement de **A** (ou **B**) pour préciser s'il s'agissait de la forme attendue ou de la forme tautomère. Ainsi, le bis iminophosphorane synthétisé **V-4a** sera modélisé par le composé **V-IV-B** puisque la structure obtenue en série aliphatique est la forme tautomère du bis iminophosphorane.

La démarche adoptée pour le calcul est systématique. Nous avons en premier lieu optimisé la structure (paramètres de liaisons et angles), puis après vérification qu'il s'agissait bien d'un minimum, une analyse des charges et des populations dans la base des orbitales naturelles a été effectuée. Le niveau de modélisation choisi dépend de la complexité des systèmes. Par exemple, le dianion a été modélisé seulement avec des hydrogènes sur les phosphores. Sur le Schéma 5- 17 suivant nous avons résumé toutes les structures modélisées que nous exploiterons par la suite.

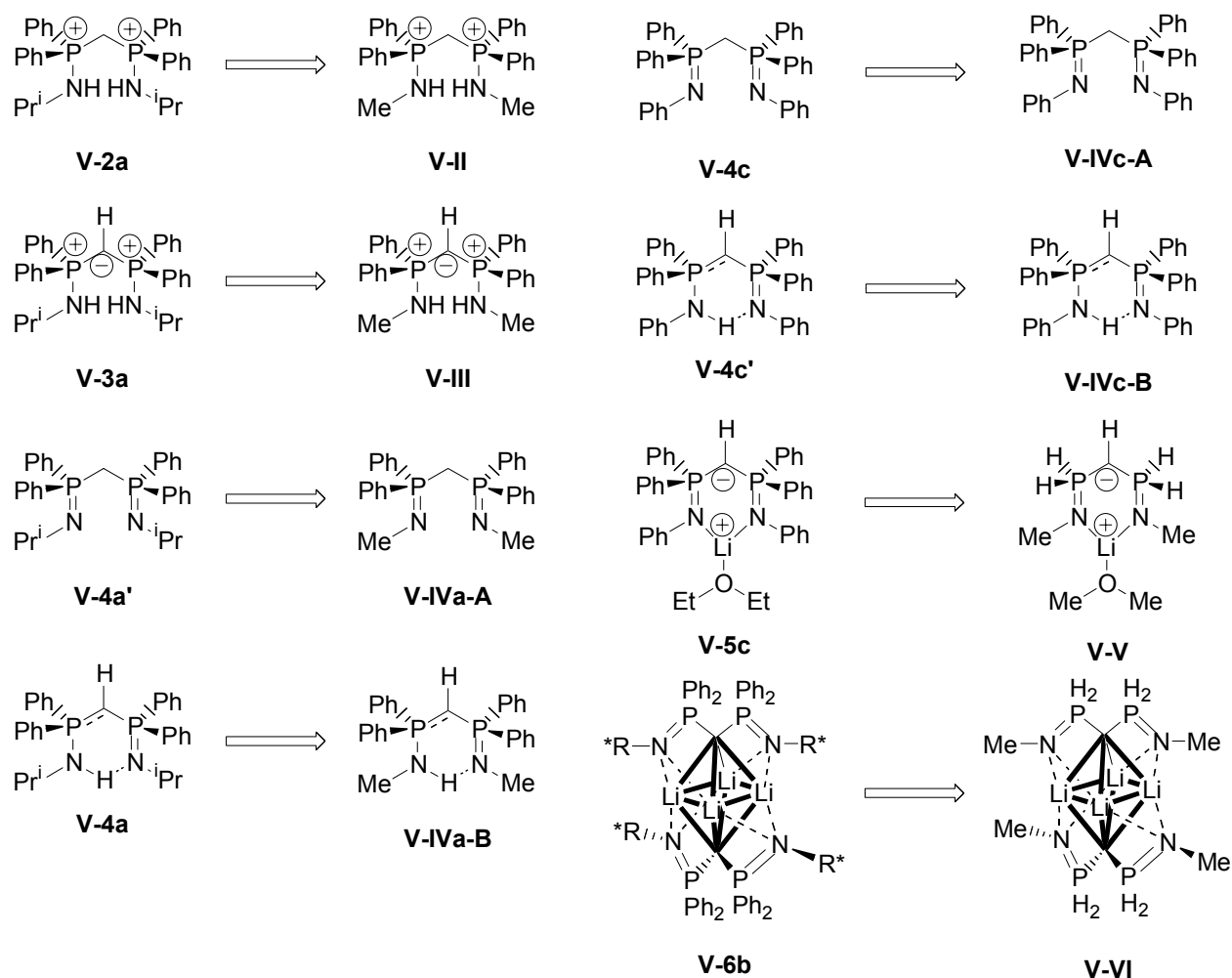


Schéma 5- 17

	Dication		Monocation		IminoP		Monoanion		Dianion	
	<b>V-2a</b>	<b>V-II</b>	<b>V-3a</b>	<b>V-IIIa-B</b>	<b>V-4c</b>	<b>V-IVc-B</b>	<b>V-5c</b>	<b>V-V</b>	<b>V-6b</b>	<b>V-VI</b>
P-C	1.82	1.86	1.70	1.71	1.83	1.87	1.72	1.72	1.69	1.69
P-N	1.61	1.63	1.64	1.67	1.57	1.56	1.60	1.61	1.63	1.64
N-Li	--	--	--	--	--	--	1.97	1.97	2.05	2.06
P-C-P	120	119	126	127	116	115	126	125	133	133

**Tableau 5- 3 :** Comparaison de quelques paramètres (distances inter-atomiques et angles) entre les structures expérimentales et calculées

Comme on peut le noter dans le **Tableau 5- 3**, les structures optimisées sont globalement en très bon accord avec les structures déterminées expérimentalement par diffraction des RX sur monocristaux.

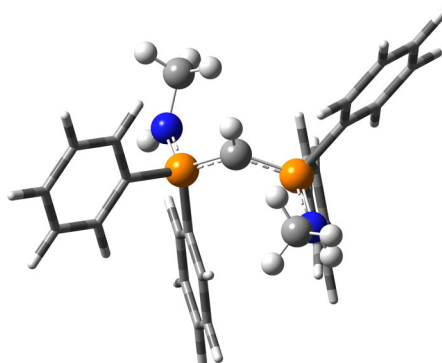
Enfin, le **Tableau 5- 4** suivant récapitule pour toutes les structures optimisées, les charges NBO et les indices de Wiberg que nous exploiterons plus loin dans le chapitre.

Structure	Charges NBO				Indices de Wiberg			
	q(C)	q(P)	q(N)	q(Li)	n(PC)	n(PN)	n(PR)	n(CLi)
<b>V-II</b>	-1.20	1.93	-1.03	--	0.86	0.92	0.93	--
<b>V-III</b>	-1.42	1.90	-1.03	--	1.11	0.82	0.85	--
<b>V-IV-A</b>	-1.20	1.92	-1.13	--	0.85	1.16	0.83	--
<b>V-IV-B</b>	-1.44	1.93	-1.10	--	1.00	1.10	0.81	--
<b>V-V</b>	-1.46	1.34	-1.23	0.87	1.09	1.07	0.86	0.01
<b>V-VI</b>	-1.83	1.33	-1.28	0.85	1.19	0.99	0.83	0.04
<b>V-VII</b>	-0.51	0.06 <sup>a</sup>	-0.95	0.87	1.13 <sup>b</sup>	1.24 <sup>c</sup>	--	0.00

**Tableau 5- 4 :** Analyse NBO (charges, indices de Wiberg, hybridation des paires libres). <sup>a</sup> : cette charge est au niveau du carbone de la fonction imine. <sup>b</sup> :  $n(C-C)$ . <sup>c</sup> :  $n(C-N)$

#### IV-1- Monocation :

Deux problématiques se sont posées pour nous, d'abord comprendre les changements structuraux (longueurs de liaisons PC courtes et PN longues), puis décrire correctement la structure électronique de ce cation.



**Figure 5- 6 :** Structure optimisée de **V-III** par la méthode mixte ONIOM (en mécanique moléculaire : atomes et liaisons représentés en bâtonnets et en mécanique quantique : les atomes représentés en sphères).

La structure optimisée est bien en accord avec celle déterminée expérimentalement par diffraction des RX sur monocristaux. On retrouve notamment le caractère plan du carbone PCHP. On peut noter une augmentation significative ( $\Delta \sim 0.22$ ) de la charge au niveau du carbone lorsqu'on passe du dication **V-II** au monocation **V-III**. Les charges sur les autres atomes varient très peu. Par ailleurs, les indices de Wiberg des liaisons  $P-C_{sp^2}$  et  $P-N$  diminuent alors que l'indice de la liaison  $P-C$  lui augmente fortement. Ces observations sont en accord avec le raccourcissement net de la liaison  $P-C$ , constaté expérimentalement quand on passe du dication au monocation. L'indice de wiberg de la liaison  $P-C$  dans **V-III** (1.11) est à comparer à celui d'un phosphaalcène du type  $HP=CH_2$  (1.98) qui incorpore une « vraie » double liaison  $P-C$ . Par conséquent, la liaison  $P-C$  dans le cas des monocations **V-III** n'est pas une double liaison mais peut-être décrite plutôt comme une structure ylore de phosphore. Pour conforter cette idée, nous avons également calculé la barrière de rotation autour de la liaison  $P-C$  qui n'excède pas 5 kcal/mol.

Le calcul de population nous a permis d'identifier dans la base des orbitales naturelles, une paire libre portée par le carbone (notée par la suite LP(C)) et caractérisée comme une orbitale p pure avec un taux d'occupation de 1.64.

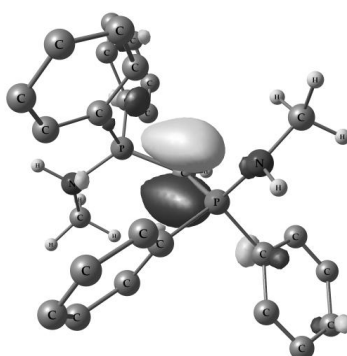
L'analyse NBO nous aide par ailleurs à dégager les interactions stabilisantes de type donneur/accepteur, en particulier celles impliquant l'orbitale LP(C) et de les quantifier par la valeur de  $E^{(2)}$ . Les principaux résultats sont donnés dans le **Tableau 5- 5**.

Orbitale pleine	Orbitale vacante	$E^{(2)}$ (en kcal/mol)	$\Delta E_{ij}$ (en u.a)	$F_{ij}$ (en u.a)
LP (C)	$\sigma^*$ (N-P)	18.73	0.40	0.082
LP (C)	$\sigma^*$ (N-P)	18.89	0.40	0.082
LP (C)	$\sigma^*$ (P-C <sub>sp2</sub> )	5.16	0.41	0.044
LP (C)	$\sigma^*$ (P-C <sub>sp2</sub> )	4.28	0.40	0.040
LP (C)	$\sigma^*$ (P-C <sub>sp2</sub> )	5.08	0.41	0.043
LP (C)	$\sigma^*$ (P-C <sub>sp2</sub> )	4.37	0.40	0.040

**Tableau 5- 5 :** analyse de la donation de la paire libre LP(C) du carbone méthylénique dans les orbitales anti-liantes du monocation **V-III**.

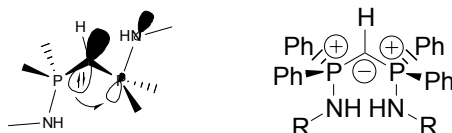
$\Delta E_{ij}$  représente l'écart d'énergie entre l'orbitale pleine (paire libre sur le carbone LP(C)) et les orbitales vacantes de même symétrie (les OM anti-liantes des liaisons adjacentes P-N et P-C<sub>sp2</sub>). Les coefficients  $F_{ij}$  sont les termes hors-diagonaux de la matrice de Fock qui de façon simplifiée représentent l'amplitude de la perturbation du second ordre. On retiendra que la stabilisation par interaction donneur/accepteur ( $E^{(2)}$ ) est d'autant plus importante que l'écart  $\Delta E_{ij}$  est faible ou que le terme  $F_{ij}$  est grand. Dans le cas qui nous intéresse, l'écart entre les OM du donneur et les OM de l'accepteur sont toutes équivalentes. En revanche, les termes  $F_{ij}$  sont nettement plus importants pour les  $\sigma^*$  (N-P) que pour les  $\sigma^*$  (P-C<sub>sp2</sub>) entraînant ainsi une bien meilleure stabilisation ( $E^{(2)} > 18$  kcal/mol) de la paire libre sur le carbone PCP par donation dans les orbitales anti-liantes  $\sigma^*$  (N-P).

Si on abandonne la base des orbitales naturelles pour passer aux orbitales de Kohn-Sham, on constate que la plus haute occupée (HOMO) du système **V-III** se développe essentiellement sur le carbone PCHP (voir **Figure 5- 7**).



**Figure 5- 7 :** orbitale la plus haute occupée (HOMO) du monocation **V-III**. Les hydrogènes des groupements aromatiques ont été omis par soucis de clarté.



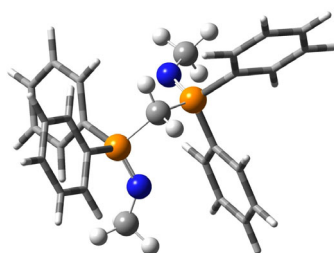


Hyperconjugaison négative

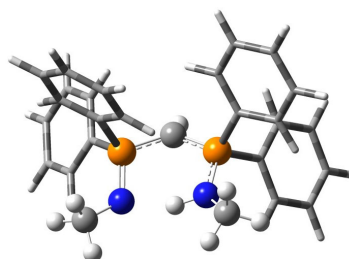
Toute cette étude tend à montrer que la liaison P-C ne présente pas de caractère double mais que la meilleure description est donnée par une forme yltre  $P^+-C^-$  avec une paire libre sur le carbone stabilisée par hyperconjugaison négative.

#### IV-2- Bis iminophosphorane : deux formes tautomères

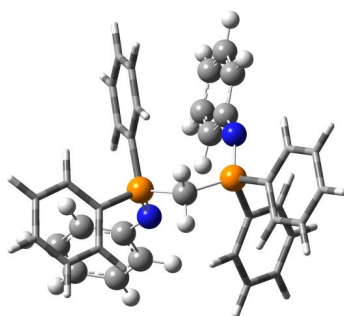
Il nous avait paru surprenant lors de la synthèse des bis iminophosphoranes, d'observer deux formes tautomères selon la nature des substituants sur l'atome d'azote. Nous nous sommes alors tourné vers une estimation de l'énergie de chacune des structures tautomères A et B, pour voir si le critère énergétique nous permettait de rationaliser ces observations. Nous avons obtenus 4 structures : 2 pour les dérivés aliphatiques (**V-IVa-A** et **V-IVa-B**) et 2 pour les dérivés aromatiques (**V-IVc-A** et **V-IVc-B**).

**V-IVa-A**

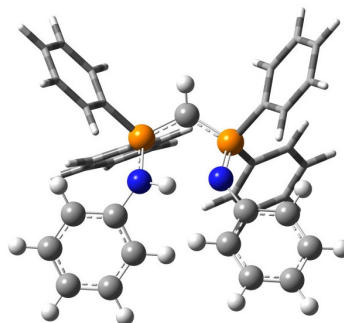
E=0

**V-IVa-B (exp)**

E=- 8.1 kcal/mol

**V-IVc-A(exp)**

E=0

**V-IVc-B**

E=1.7 kcal/mol

Pour la série aliphatique **V-IVa**, l'isomère le plus stable (de 8 kcal/mol) est bien celui observé expérimentalement. En revanche dans la série aromatique **V-IVc** il nous est impossible de

conclure sur le seul critère énergétique puisque l'écart entre les deux formes tautomères n'est absolument pas significatif.

On peut en tout cas noter que le minimum trouvé par optimisation pour la structure **V-IVc-A** est bien en accord avec la structure RX où les bras iminophosphoranes sont de part et d'autre du plan PCP. De même, le minimum trouvé pour la structure **V-IVa-B** est un pseudo cycle à 6 chaînons incluant le proton. Si on admet un échange rapide (à l'échelle de temps de la RMN) de ce proton entre les deux azotes, cette structure cyclique exhibe bien deux phosphores magnétiquement équivalents en accord avec le singulet enregistré expérimentalement en RMN  $^{31}\text{P}$ .

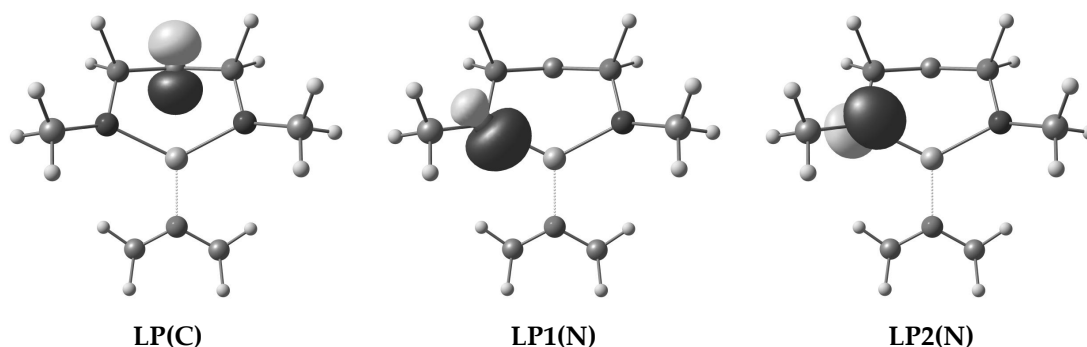
L'examen des charges NBO et des indices de liaison montre que le tautomère **V-IV-B** s'apparente au monocation **V-III**, avec néanmoins une plus forte charge sur l'azote et un indice de liaison P-N plus élevé comme on pouvait s'y attendre en passant d'un aminophosphonium à un iminophosphorane.

### IV-3- Monoanion

Bien que grandement simplifiée (Ph remplacés par H) la structure calculée **V-V** du monoanion reproduit assez fidèlement les paramètres expérimentaux tels que les distances et les angles. On retrouve notamment la conformation bateau adoptée par le métallacycle à 6 chaînons, la planéité du carbone PCHP ainsi que des longueurs P-C plutôt courtes pour des liaisons simples.

La charge NBO portée par le lithium ( $q=0.87$ ) et les indices de Wiberg des liaisons C-Li, N-Li et O-Li (0.01, 0.07 et 0.06 respectivement) confortent l'idée du caractère très majoritairement électrostatique de l'interaction lithium-carbone et lithium-azote.

Dans la base des orbitales naturelles, ie dans un modèle de système localisé idéal, nous avons repéré cinq paires libres dont une est sur le carbone méthylénique LP(C) et deux autres LP1(N) et LP2(N) sont localisées sur chaque atome d'azote (cf **Figure 5- 8**). La paire libre LP(C) est une orbitale p pure et les paires libres LP1(N) et LP2(N) sont respectivement hybridée  $\text{sp}^{4.04}$  et p pure.



**Figure 5- 8 :** Orbitales naturelles LP(C), LP1(N), LP2(N) de l'anion modèle **V-V**.

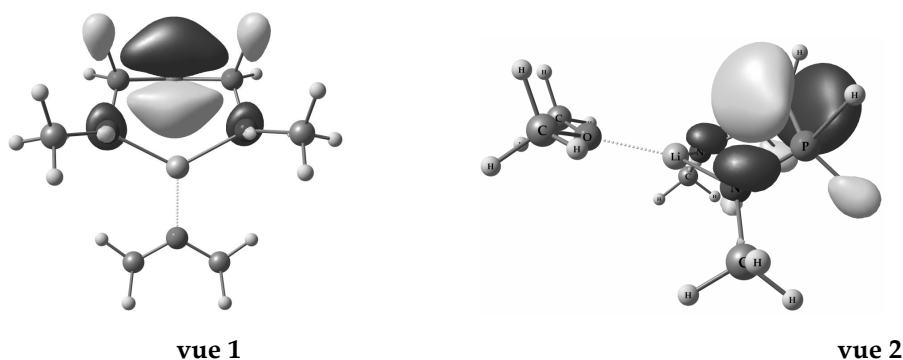
Les charges NBO sur les atomes d'azote (-1.23) et sur le carbone central (-1.46) et les indices de Wiberg des liaisons P-C (1.09) et P-N (1.07) reflètent très clairement une structure zwitterionique avec des liaisons simples et des charges sur les atomes C, N et P. Le passage de l'imino-phosphorane au monoanion s'accompagne d'un renforcement de la charge sur les atomes d'azotes (1.23 pour l'anion contre 1.13 pour l'imino-phosphorane) et une diminution de l'indice de liaison PN bien en accord avec l'allongement de cette liaison observé expérimentalement.

Si on relâche la contrainte de localisation pour passer au système réel, ie délocalisé, il convient d'examiner les effets de donation de ces paires libres dans les orbitales vacantes.

Orbitale pleine	Orbitale vacante	$E^{(2)}$ (en kcal/mol)	$\Delta E_{ij}$ (en u.a)	$F_{ij}$ (en u.a)
LP (C)	$\sigma^*$ (N-P)	11.47	0.45	0.068
LP (C)	$\sigma^*$ (N-P)	11.60	0.45	0.069
LP (C)	$\sigma^*$ (P-H)	13.38	0.38	0.066
LP (C)	$\sigma^*$ (P-H)	13.50	0.38	0.067

**Tableau 5- 6 :** analyse de la donation de la paire libre LP(C) du carbone méthylénique dans les orbitales anti-liantes du monoanion V-V.

Là encore, la paire libre sur le carbanion (p pure) est stabilisée par hyperconjugaison négative comme illustré par l'énergie de stabilisation  $E^{(2)}$  résultant de la donation de la paire libre LP(C) dans les  $\sigma^*$  P-H et P-N (**Tableau 5- 6**).



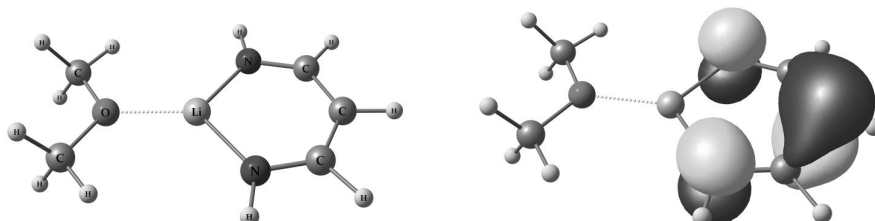
**Figure 5- 9 :** Deux vues de l'orbitale HO-1 du monoanion V-V.

Le système réel où la densité est délocalisée permet de voir que l'orbitale Kohn-Sham HO-1 (voir **Figure 5- 9**) comporte une contribution largement majoritaire de la paire libre LP(C) et dans une moindre mesure des contributions des orbitales anti-liantes  $\sigma^*$  P-H et P-N. On peut noter que le plan PCHP est un plan nodal de cette orbitale et que la conformation bateau adoptée par le monoanion interdit une délocalisation de la charge " - " sur l'ensemble de la structure comme c'est le cas dans les  $\beta$ -dicétimines.

Ceci nous a conduit à mener une étude DFT sur les analogues carbonés des anions V-V à savoir le  $\beta$ -dicétiminate parent V-VII. Et de façon à minimiser le nombre de paramètres variables, nous

avons gardé une structure où le lithium est coordonné par une molécule d'éther. La charge NBO sur le carbone anionique est de -0.51 à comparer à la charge sur le carbanion dans le bis(iminophosphoranyl)méthanure qui est de -1.42.

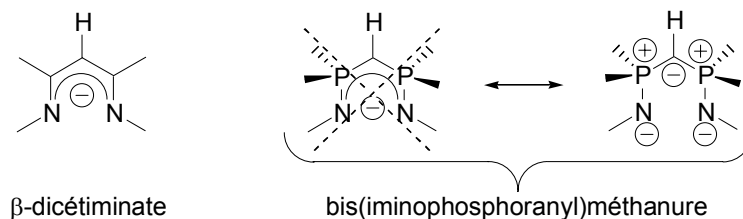
Contrairement au cas des iminophosphoranes, l'orbitale la plus haute occupée du  $\beta$ -dicétiminate (représentée à la **Figure 5- 10**) comporte une contribution de la paire libre sur le carbone et des contributions significatives des orbitales anti-liantes  $\pi^*$  (C-N).



**Figure 5- 10** : structure optimisée de  $\beta$ -dicétiminate parent et orbitale la plus haute occupée.

L'analyse NBO de la donation de la paire libre du carbone dans les orbitales naturelles  $\pi^*(\text{C-N})$  donne une stabilisation  $E^{(2)}$  de 130.4 kcal/mol ! Cette valeur n'a évidemment pas de réalité physique, mais elle traduit simplement le fait qu'une structure localisée (situation dans la base NBO) pour un  $\beta$ -dicétiminate est trop loin du système réel. La délocalisation n'est plus un terme perturbatif et la théorie des perturbations n'a plus de sens pour traiter le problème. Par conséquent, on retrouve bien la description habituelle pour ces anions  $\beta$ -dicétiminates où la charge (-) du carbone est délocalisée sur l'ensemble du système  $\pi$  de cette structure plane (voir Figure 5- 11).

Pour conclure définitivement sur l'anion **V-V**, l'écriture délocalisée est à bannir si on veut rendre compte de la réactivité et des aptitudes en coordination des ces ligands potentiellement tridentes NCN par « pliage » de la structure en conformation bateau (voir Figure 5- 11).



**Figure 5- 11**

#### IV-4- Dianion

Nous avons trouvé un article dans la littérature concernant des calculs menés sur le dianion de bis(iminophosphoranyl)méthandiure substitué TMS.<sup>56</sup> Ce travail de Klobukowski et Cavell avait pour but d'expliquer la dimérisation du dianion et d'analyser la nature de la liaison P-C. En comparant aux longueurs de liaisons P-C dans des structures simples du type : diphosphaallène et dppm, ils ont conclu que la liaison P-C dans le dianion était double. Pour notre part, ce critère de longueur de liaison nous a semblé insuffisant pour conclure sur la nature double ou simple de

la liaison. C'est pourquoi nous avons exploré d'autres critères tels que les indices de Wiberg et les charges NBO pour étudier la structure du dianion.

Le point de départ de l'optimisation reposait sur la structure obtenue expérimentalement par diffraction des RX. La structure a ensuite été simplifiée par remplacement des phényles par des hydrogènes et du substituant chiral de l'azote par un méthyle. La structure modèle **V-VI** ainsi optimisée présente un excellent accord avec la structure expérimentale tant au point de vue des distances que des angles. On retrouve notamment que le motif N-P-C-P-N forme un plan.

La charge NBO sur les atomes de lithium (0.85 en moyenne) et l'indice de Wiberg des liaisons C-Li et N-Li (0.04 et 0.08 respectivement) témoignent de la nature majoritairement électrostatique des interactions entre le lithium et les atomes qui le coordinent dans la structure.

L'analyse NBO converge vers une structure électronique où le carbone (PCP) porte deux paires libres (LP1(C) et LP2(C)) et l'azote deux autres paires libres (LP1(N) et LP2(N)) comme illustré sur le Schéma 5- 18. Quant au caractère double des liaisons P-C et P-N, il est plus que jamais remis en cause.

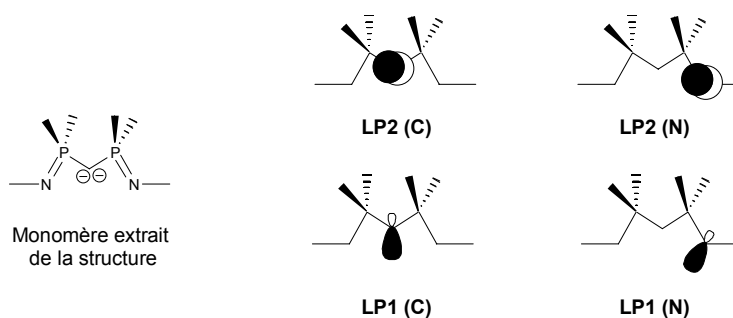


Schéma 5- 18

Les orbitales naturelles LP1(C) et LP2(C) sur chaque carbone sont respectivement hybridée  $sp^{2.35}$  et p pure. Ces orbitales sont non dégénérées et occupent des plans orthogonaux (LP1(C) étant dans le plan PCP), ce qui en fait par conséquent des paires libres non équivalentes. La combinaison en phase et en opposition de phase des quatre paires libres LP1(C) et LP2(C) de chaque carbone du dimère conduit aux orbitales de Kohn-Sham : HO, HO-1, HO-2 et HO-7 représentées sur la **Figure 5- 12**).

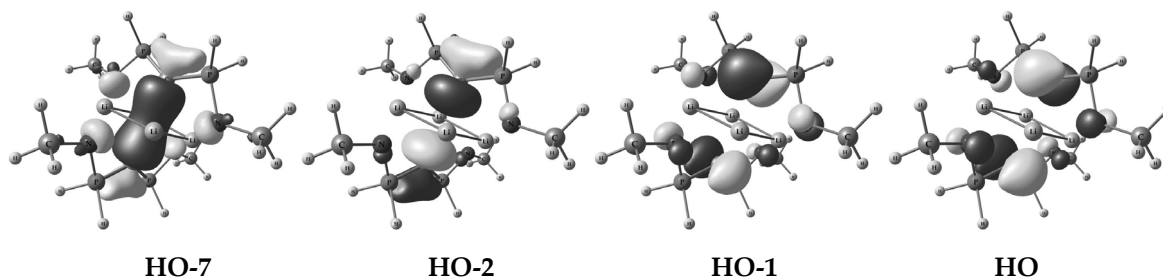


Figure 5- 12 : Orbitales moléculaires HO, HO-1, HO-2 et HO-7 du dianion **V-VI**.

L'analyse du calcul NBO permet d'avoir une fois de plus, des informations quantitatives (**Tableau 5- 7**) et qualitatives (**Figure 5- 13**) sur la délocalisation des paires libres précédemment citées. A titre de comparaison, nous avons également présenté les données de délocalisation de l'iminophosphorane neutre dans le **Tableau 5- 8**.

Orbitale pleine			Orbitale vacante	E <sup>(2)</sup> (en kcal/mol)	$\Delta E_{ij}$ (en u.a)	F <sub>ij</sub> (en u.a)
orbitale	hybridation	Taux d'occup				
LP 1(C)	sp <sup>2.35</sup>	1.72	$\sigma^*$ (N-P)	5.82	0.51	0.052
LP 1(C)	sp <sup>2.35</sup>	1.72	$\sigma^*$ (P-H)	4.05	0.47	0.040
LP 1(C)	sp <sup>2.35</sup>	1.72	$\sigma^*$ (P-H)	4.89	0.47	0.044
LP 2(C)	p	1.68	$\sigma^*$ (P-H)	15.10	0.37	0.070
LP 2(C)	p	1.68	$\sigma^*$ (P-H)	14.11	0.37	0.067
LP 1(N)	sp <sup>1.62</sup>	1.88	$\sigma^*$ (P-C)	2.52	0.72	0.039
LP 1(N)	sp <sup>1.62</sup>	1.88	$\sigma^*$ (P-H)	2.46	0.63	0.035
LP 1(N)	sp <sup>1.62</sup>	1.88	$\sigma^*$ (P-H)	2.55	0.63	0.036
LP 2(N)	p	1.80	$\sigma^*$ (P-H)	11.65	0.44	0.064

**Tableau 5- 7 :** Analyse de la donation dans une unité monomère du dianion V-VI.

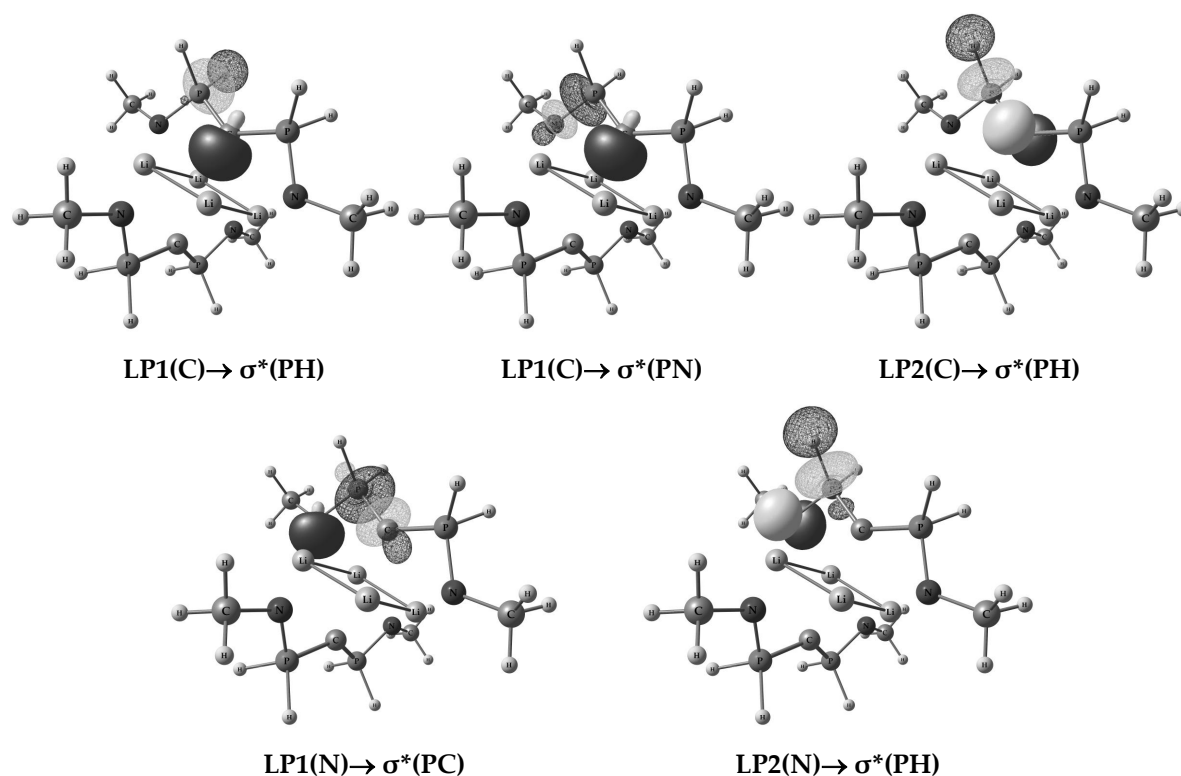
Orbitale pleine			Orbitale vacante	E <sup>(2)</sup> (en kcal/mol)	$\Delta E_{ij}$ (en u.a)	F <sub>ij</sub> (en u.a)
orbitale	hybridation	Taux d'occup				
LP 1(N)	sp <sup>3.93</sup>	1.82	$\sigma^*$ (P-H)	8.74	0.53	0.062
LP 1(N)	sp <sup>3.93</sup>	1.82	$\sigma^*$ (P-H)	12.80	0.52	0.074
LP 2(N)	p	1.64	$\sigma^*$ (P-C)	24.48	0.36	0.089
LP 2(N)	p	1.64	$\sigma^*$ (P-H)	3.26	0.44	0.036
LP 2(N)	p	1.64	$\sigma^*$ (P-H)	7.71	0.43	0.055

**Tableau 5- 8 :** Analyse de la donation pour le bis iminophosphorane V-IV-A.

Le taux d'occupation des orbitales LP1 (C) et LP2(C) est de l'ordre de 1.70, alors qu'il est de plus de 1.80 pour les paires libres sur l'azote (LP1 (N) et LP2 (N)). Ces valeurs sont cohérentes avec une plus grande délocalisation des paires libres du carbone par hyperconjugaison.

Par ailleurs, le taux d'occupation de LP1 (N) (hybridée sp<sup>x</sup>) dans le dianion est tout à fait comparable à celui de cette même orbitale dans l'iminophosphorane (environ 1.80). En revanche, la paire libre LP2(N) (p pure) présente des taux d'occupation très différents quand on passe de l'iminophosphorane au dianion (1.64 contre 1.80 dans le dianion). Dans l'iminophosphorane neutre, l'orbitale LP2(N) a la même symétrie et présente un excellent recouvrement (cf F<sub>ij</sub>) avec l'orbitale  $\sigma^*$  (P-C). Dans le dianion, le bras iminophosphoranyl se trouve maintenant dans le plan PCP, l'orbitale LP2(N) n'a plus la bonne symétrie pour interagir avec la  $\sigma^*$  (P-C). C'est pourquoi,

le taux d'occupation de LP2(N) passe de 1.64 à 1.80, traduisant une relocalisation de la densité sur l'azote. Il est à noter que la situation est symétrique pour l'orbitale LP1(N) qui n'interagit pas avec la  $\sigma^*$  (P-C) dans l'imino-phosphorane neutre mais par changement de géométrie quand on passe au dianion, cette même orbitale peut se recouvrir avec la  $\sigma^*$  (P-C). La stabilisation  $E^{(2)}$  apportée par délocalisation des paires libres de l'azote dans la  $\sigma^*$  (P-C) demeure très faible (2.52 kcal/mol) si on la compare à celle dans l'imino-phosphorane neutre (24.48 kcal/mol). La  $\sigma^*$  (P-C) étant ainsi moins peuplée, on comprend alors le raccourcissement significatif de la liaison P-C quand on passe au dianion. Le passage de l'imino-phosphorane au dianion tend donc à relocaliser la charge sur les atomes d'azote.



**Figure 5- 13 :** visualisation de l'hyperconjugaison négative impliquant les paires libres LP1(C), LP2(C), LP1(N), LP2(N). Les orbitales occupées sont dessinées en plein, les orbitales vacantes sont en quadrillage.

Nous avons superposé dans la **Figure 5- 13**, les orbitales naturelles pleines et vacantes susceptibles d'interagir dans la structure du dianion.

Globalement, dans le dianion les  $\sigma^*$  (P-H) servent à stabiliser les paires libres du carbone, alors que ces mêmes orbitales étaient « entièrement disponibles » dans l'imino-phosphorane neutre pour stabiliser les paires libres de l'azote. La liaison P-C n'a pas de caractère double, mais peut-être décrite par une forme ylture  $P^+-C^-$ .



## V- Conclusion et perspectives :

Ce travail autour de dérivés bis(iminophosphoranyl)méthane nous a permis d'isoler et de caractériser le premier dianion géminé chiral en version iminophosphorane. La méthodologie de synthèse s'est avérée efficace pour synthétiser différents dérivés (aliphatique et aromatique) ainsi que pour isoler tous les intermédiaires depuis le dication aminophosphonium jusqu'au gem-dilithiométhane. Nous avons isolé et caractérisé complètement un cation de bis(aminophosphonium). Les bis(iminophosphoranyl)méthane aliphatiques contrairement aux dérivés aromatiques se présentent en solution sous la forme d'une structure tautomère résultant d'une prototropie (1,3) à partir du bis(iminophosphorane) attendu.

D'un point de vue théorique, l'étude par DFT a permis d'une part de proposer une description électronique des cation, monoanion et dianion et d'autre part de comprendre l'origine de certains changements structuraux observés expérimentalement lors des déprotonations successives. En particulier, l'hyperconjugaison négative permet d'élucider le raccourcissement de la liaison P-C et l'allongement de la liaison P-N dans le cation, l'anion et le dianion. L'étude comparative des anions bis(iminophosphoranyl)méthane et  $\beta$ -dicétiminate nous a aidé à cerner les différences fondamentales entre ces structures, montrant clairement que la transposition des travaux de catalyse de l'une à l'autre n'a rien d'évident.

Par ailleurs, nous avons évoqué dans l'introduction de ce chapitre les potentialités des ligands anioniques en catalyse homogène. Il nous semble par conséquent très intéressant d'aborder la coordination du bis(iminophosphoranyl)méthane chiral **V-5b** sur des lanthanides trivalents en vue de les utiliser en hydroamination asymétrique.

Enfin, les dérivés mono et dideutérés obtenus par piégeage des anions avec D<sub>2</sub>O pourraient être utiles à l'élucidation du mécanisme de prototropie mis en évidence en premier lieu par le groupe d'Elsevier.



## Bibliographie :

- (1) Imhoff, P.; Vanasselt, R.; Elsevier, C. J.; Zoutberg, M. C.; Stam, C. H. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 184, 73-87.
- (2) Imhoff, P.; Elsevier, C. J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, C61-C65.
- (3) Imhoff, P.; Vanasselt, R.; Elsevier, C. J.; Vrieze, K.; Goubitz, K.; Vanmalssen, K. F.; Stam, C. H. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 47, 401-415.
- (4) Imhoff, P.; Nefkens, S. C. A.; Elsevier, C. J.; Goubitz, K.; Stam, C. H. *Organometallics* **1991**, 10, 1421-1431.
- (5) Avis, M. W.; Vrieze, K.; Kooijman, H.; Veldman, N.; Spek, A. L.; Elsevier, C. J. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4092-4105.
- (6) Avis, M. W.; Elsevier, C. J.; Veldman, N.; Kooijman, H.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1518-1528.
- (7) Avis, M. W.; Van der Boom, M. E.; Elsevier, C. J.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 263-276.
- (8) Katti, K. V.; Roesky, H. W.; Rietzel, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 123-126.
- (9) Katti, K. V.; Roesky, H. W.; Rietzel, M. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4032-4035.
- (10) Katti, K. V.; Seseke, U.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 814-816.
- (11) Roesky, H. W.; Katti, K. V.; Seseke, U.; Schmidt, H. G.; Egert, E.; Herbst, R.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 847-849.
- (12) Babu, R. P. K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2001**, 2210-2214.
- (13) Imhoff, P.; Vanasselt, R.; Ernsting, J. M.; Vrieze, K.; Elsevier, C. J.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Kentgens, A. P. M. *Organometallics* **1993**, 12, 1523-1536.
- (14) Imhoff, P.; Gulpen, J. H.; Vrieze, K.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Elsevier, C. J. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 77-88.
- (15) Wei, P. R.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2002**, 21, 1308-1310.
- (16) Evans, D. J.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *Dalton Trans.* **2003**, 570-574.
- (17) Al-Benna, S.; Sarsfield, M. J.; Thornton-Pett, M.; Ormsby, D. L.; Maddox, P. J.; Bres, P.; Bochmann, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247-4257.
- (18) Cadierno, V.; Diez, J.; Garcia-Alvarez, J.; Gimeno, J. J. *Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2087-2096.
- (19) Cadierno, V.; Diez, J.; Garcia-Alvarez, J.; Gimeno, J.; Calhorda, M. J.; Veiros, L. F. *Organometallics* **2004**, 23, 2421-2433.
- (20) Bibal, C.; Pink, M.; Smurnyy, Y. D.; Tomaszewski, J.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2312-2313.
- (21) Gamer, M. T.; Dehnen, S.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2001**, 20, 4230-4236.
- (22) Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 123-127.
- (23) Gamer, M. T.; Rastatter, M.; Roesky, P. W.; Steffens, A.; Glanz, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3165-3172.
- (24) Panda, T. K.; Zulys, A.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5078-5089.
- (25) Panda, T. K.; Zulys, A.; Gainer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2005**, 24, 2197-2202.
- (26) Panda, T. K.; Benndorf, P.; Roesky, P. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 81-84.
- (27) Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 910-916.
- (28) Ahmed, S. A.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *Organometallics* **2006**, 25, 394-402.
- (29) Wei, P. R.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2003**, 22, 601-604.
- (30) Babu, R. P. K.; Aparna, K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **2001**, 20, 1451-1455.
- (31) Babu, R. P. K.; Aparna, K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4981-4984.
- (32) Aparna, K.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1999**, 18, 4241-4243.
- (33) Kasani, A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1999**, 18, 3775-3777.
- (34) Sarsfield, M. J.; Steele, H.; Helliwell, M.; Teat, S. J. *Dalton Trans.* **2003**, 3443-3449.
- (35) Cavell, R. G.; Aparna, K.; Babu, R. P. K.; Wang, Q. Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 189, 137-143.

- (36) Wittig, G.; Harborth, G. *Chem. Ber.* **1944**, 77, 306.
- (37) West, R.; Rochow, E. G. *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 1739-1742.
- (38) West, R.; Rochow, E. G. *Naturwissenschaften* **1953**, 40, 142-142.
- (39) Ziegler, K.; Nagel, K.; Patheiger, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 282, 345-351.
- (40) Marek, I.; Normant, J. F. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3241-3267.
- (41) Cantat, T.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics* **2006**, ASAP.
- (42) Kasani, A.; Babu, R. P. K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1483-1484.
- (43) Ong, C. M.; Stephen, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2939-2940.
- (44) Appel, R.; Ruppert, I. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 406, 131-144.
- (45) Morris, R. J.; Girolami, G. S. *Polyhedron* **1988**, 7, 2001-2008.
- (46) Hope, H.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5320-5324.
- (47) Schleyer, P. V. R. *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 151-162.
- (48) Gaussian 03 Revision C.02, A., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, Ed., 2004.
- (49) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.
- (50) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
- (51) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200-206.
- (52) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- (53) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.
- (54) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
- (55) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257-2272.
- (56) Klobukowski, M.; Decker, S. A.; Lovallo, C. C.; Cavell, R. G. *Theochem* **2001**, 536, 189-194.

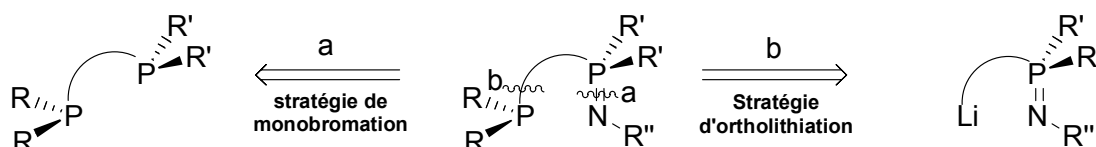


## **Conclusions et perspectives.**



## Conclusions et perspectives

La première partie de ce travail concernait le développement de voies de synthèses basées sur la réaction de Kirsanov pour accéder à des ligands mixtes phosphore~azote (P~N). Ceci a permis de dégager deux grandes approches synthétiques : la monobromation et l'ortholithiation.

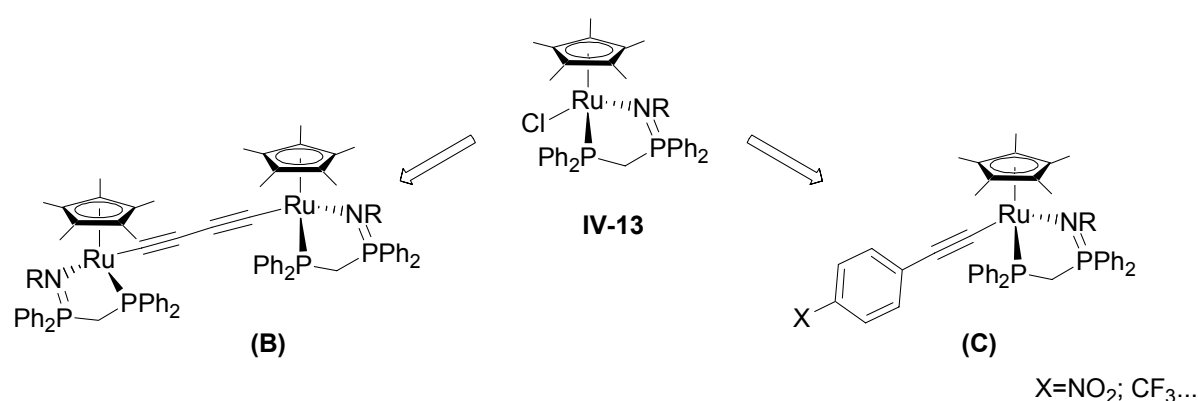


La première approche (a) repose sur la monobromation sélective d'une diposphine symétrique suivie du piégeage de l'adduit bromé par une amine primaire. Cette méthodologie a été aisément étendue à la synthèse de ligands mixtes tridentes P~N~N et P~N~O. La deuxième approche (b) exploite le caractère donneur de la fonction iminophosphorane pour diriger la lithiation d'un aromatique sélectivement en position ortho du phosphore. L'adduit lithié obtenu (qui constitue un ligand mixte C~N) a été ensuite piégé par des électrophiles tels que les chlorophosphines pour donner les ligands mixtes P~N désirés. Là encore, cette stratégie de synthèse par lithiation s'est avérée facile à étendre à la synthèse de ligands tridentes et tétradentes chiraux. Dans les deux approches développées, le nombre d'étapes de synthèse n'excède pas trois, les conditions opératoires sont très douces et les briques élémentaires de départ sont disponibles commercialement à des prix très raisonnables y compris pour les composés chiraux. La réaction de Kirsanov a été un outil remarquable pour la synthèse des iminophosphoranes. En effet, la synthèse des ligands en série chirale n'a posé aucun problème majeur et la stabilité des sels d'aminophosphonium a permis de s'affranchir de la réactivité des iminophosphoranes vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité.

Les ligands hétéro di- et tri-fonctionnels ainsi obtenus ont fait l'objet d'une étude en coordination. Nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur les métaux des groupes : 8, 9 et 10 qui interviennent en tant que catalyseurs dans une grande variété de réactions. Par ailleurs, nous avons tiré profit du caractère de donneur fort des iminophosphoranes pour assister l'activation intramoléculaire d'une liaison CH aromatique ou vinylique. Dans le cadre de cette étude, un complexe hydruure d'iridium résultant de l'insertion du métal dans la CH aromatique a été complètement caractérisé par RMN et par diffraction des rayons X.

De plus, certains complexes des groupes 8 et 10 isolés ont fait l'objet de tests en catalyse homogène. Plus particulièrement, un complexe de nickel (II) a montré une bonne activité pour le couplage de chloroarènes activés par la réaction de Suzuki-Miyaura. Ce résultat est très encourageant à l'heure où l'on cherche à explorer l'utilisation d'autres métaux que le palladium pour réaliser les couplages croisés. L'étude de l'activité du complexe de ruthénium incorporant le ligand tridentate phosphine~iminophosphorane~amine dans la réaction de transfert d'hydruure sur les cétones, nous a conduit à isoler et à caractériser par diffraction des rayons X, un complexe peu courant du type hydruroamido de ruthénium. La réactivité de cette espèce extrêmement sensible à l'oxygène est à explorer dans la perspective de comprendre l'activité modeste de ce complexe dans la réaction d'hydrogénation des cétones.

Un autre volet du travail résumé dans ce manuscrit a eu pour objet de caractériser le pouvoir donneur des iminophosphoranes par électrochimie et par RPE. Plus particulièrement, l'oxydation monoélectronique des bis(iminophosphoranes) a permis de mettre à jour des composés à valence mixtes et d'envisager l'utilisation des iminophosphoranes comme donneurs pour des applications en électronique. Par ailleurs, l'étude de l'oxydation du complexe de ruthénium **IV-13** comportant un ligand mixte phosphine~iminophosphorane, a confirmé le pouvoir de donneur fort caractérisant la fonction iminophosphorane. Le très bas potentiel d'oxydation de ce complexe de ruthénium permet d'envisager son incorporation dans des édifices du type Donneur-Accepteur **C** (le donneur serait le complexe de ruthénium et l'accepteur serait par exemple un alcynyle substitué par un groupement électroattracteur). Les dipôles ainsi constitués pourraient être de bons candidats pour des applications en optique non linéaire du second ordre.



Enfin, la dernière partie du travail a illustré l'intérêt de la réaction de Kirsanov comme outil de synthèse des iminophosphoranes. En effet, la voie de synthèse choisie nous a permis d'isoler les premiers anion et dianion (géminal) chiraux dérivés de bis(iminophosphoranyl)méthane. L'accès à ces espèces par déprotonation séquentielle des sels bis(aminophosphoniums) dérivés de la diphosphine DPPM, nous a amenés à isoler et à

caractériser structuralement un monocation original résultant d'une prototropie (1,3). Ce monocation évoqué dans la littérature mais jamais encore isolé, nous a fait toucher du doigt les propriétés acido-basiques des iminophosphoranes que nous avons évoquées dans l'introduction de ce manuscrit. La synthèse et la caractérisation des dérivés cationiques et anioniques des bis(iminophosphoranyl)méthanes a été complétée par une étude théorique visant la description électronique de ces édifices. Plus précisément, l'analyse des orbitales naturelles (populations et indices de liaisons) par DFT, nous a permis de mettre en évidence une hyperconjugaison négative stabilisant les anions et les cations étudiés. Cette étude théorique a par ailleurs permis de comprendre l'origine des bouleversements structuraux observés au cours des déprotonations successives.

En guise de perspectives à ce travail, il nous semble important de poursuivre l'étude des complexes en catalyse, en particulier dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène qui permet d'accéder à des composés de plus haute valeur ajoutée. De plus, ayant montré que les méthodologies de synthèse des ligands mixtes sont complètement transposables aux versions chirales, il reste à étudier l'aptitude de ces ligands à induire de l'asymétrie dans les réactions catalytiques.

Concernant la coordination, nous pouvons envisager de compléter le travail sur l'activation CH intramoléculaire par l'exploration de la réactivité du complexe hydruire d'iridium vis-à-vis de l'hydrogène, des réducteurs du type hydruire et des diboranes. Ceci pourrait permettre *in fine* de développer des systèmes ou de trouver des conditions opératoires adéquates pour activer les liaisons CH aliphatiques de manière catalytique. Développer de tels systèmes constituerait une avancée certaine pour l'activation CH qui reste un des grands défis de la catalyse moderne.





# **Partie expérimentale**



## Partie expérimentale

### I- Considérations générales :

#### I-1- Procédures de synthèse :

Sauf mention particulière, toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte d'azote, en utilisant la méthode de Schlenk, ou d'argon, en utilisant la boîte à gants. Sauf indication contraire, les solvants utilisés sont dégazés et distillés sous atmosphère inerte. Le tétrahydrofurane, l'hexane, l'éther diéthylique sont distillés sur Na/benzophénone. Le dichlorométhane est distillé deux fois sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le toluène est séparé des autres résidus par évaporation à l'évaporateur rotatif, dégazé puis distillé sur sodium. L'eau utilisée pour les réactions est de l'eau distillée, non dégazée.

#### I-2- Techniques de caractérisation expérimentale et théorique :

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 SY opérant à 300 MHz pour le <sup>1</sup>H, à 75.5 MHz pour le <sup>13</sup>C et à 121.5 MHz pour le <sup>31</sup>P. Les déplacements chimiques, positifs vers les champs faibles, sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au TMS (référence interne) pour le <sup>1</sup>H et le <sup>13</sup>C et par rapport à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) (référence externe) pour le <sup>31</sup>P. Les spectres sont enregistrés à 20°C, les exceptions étant spécifiées. Les constantes de couplage sont données en Hertz. Les données nécessaires à la détermination des structures RX ont été mesurées avec un diffractomètre κCCD de marque Nonius. Les mesures sont effectuées à la longueur d'onde Kα du molybdène filtrée par une lame de graphite. Elles sont en général conduites à 150K grâce à un cryostat à jet gazeux Cryostream Série 600 de la société Oxford Cryosystems. Les structures sont résolues par méthode directe avec SIR97(1) et affinées par moindres carrés avec SHELXL-97(2).<sup>1,2</sup>

Les calculs ont été menés avec le logiciel Gaussian 03,<sup>3</sup> la visualisation des résultats des calculs a été possible avec Gauss View et ChemCraft.

#### I-3- Produits et précurseurs utilisés :

La triphénylphosphine, le <sup>n</sup>BuLi (en solution à 1.6M dans l'hexane), le MeLi (en solution à 1.6M dans l'éther diéthylique), l'acide phénylboronique, le dibrome, les amines primaires, la diphosphine DPPE, les chloroarènes, les cétones, le phosphate de potassium hydrate, les précurseurs [Pd(allyl)Cl]<sub>2</sub> et [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> ont été achetés chez Aldrich, Fluka ou Lancaster et utilisés tels quels sans purifications supplémentaires. Les précurseurs organométalliques NiBr<sub>2</sub>(DME),<sup>4</sup> Pd(COD)Cl<sub>2</sub>,<sup>5</sup> Pt(COD)Cl<sub>2</sub>,<sup>6</sup> [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>,<sup>7</sup> [Ir(COE)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>,<sup>8</sup> RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,<sup>9</sup>

[Cp\*RuCl]<sub>4</sub>, la DPPM, <sup>10</sup> le bis sel d'aminophosphonium **II-10** <sup>11 12</sup> ont été préparés selon les procédures publiées dans la littérature.

#### I-4-Abréviations :

Réactifs et substituants:

**DABCO** : 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane

**Cp**: cyclopentadiényle

**Cp\***: pentaméthylcyclopentadiényle

**COD**: cyclooctadiène

**COE**: cyclooctène

**DME** : diméthoxyéthane

**DPPE**: (1,2)-bis(diphénylphosphino)éthane

**DPPM**: bis(diphénylphosphino)méthane

**DPPB**: (1,2)-bis(diphénylphosphino)benzène

**Et** : éthyle

***i*Pr** : isopropyle

***n*Bu** : n-butyle

**KHMDS**: bis(triméthylsilyl)amidure de potassium

**Me** : méthyle

**TMS** : triméthylsilyle

**THF** : tétrahydrofuranne

Caractérisations :

**RMN**: Résonance Magnétique Nucléaire

**RPE**: Résonance Paramagnétique Electronique

**s** : singulet; **d** : doublet; **t** : triplet; **q** :dd: doublet de doublet; **m** : massif

Théorie :

**DFT**: Density Functional Theory

**NBO**: Natural Bond Orbital

**HOMO**: Highest Occupied Molecular Orbital

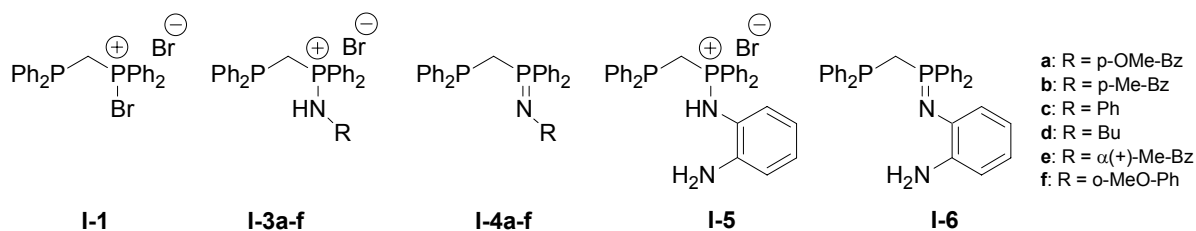
**LUMO**: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

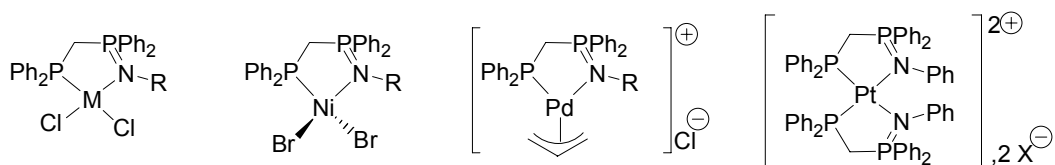
**SOMO**: Single Occupied Molecular Orbital

**OA/OM**: Orbitale Atomique/Orbitale Moléculaire

#### I-5-Index des composés synthétisés :

##### I-5-1- Chapitre 1



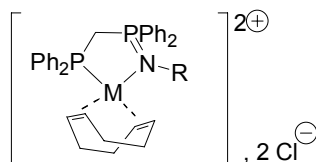


M = Pd, I-10a-e  
M = Pt, I-11e

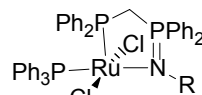
I-12a

I-13a

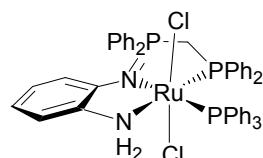
I-14c



I-15a: M=Rh  
I-16a: M=Ir



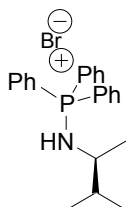
I-18



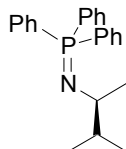
I-19

R=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe

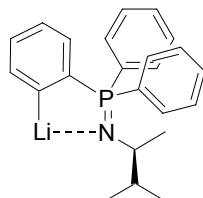
## I-5-1- Chapitre 2



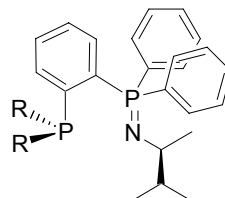
II-1



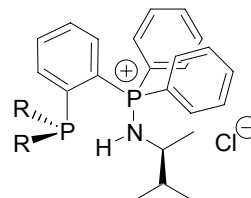
II-2



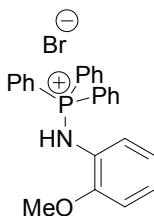
II-3



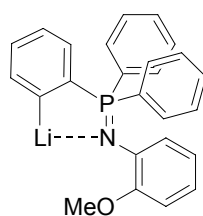
a: R = Ph  
b: R = *i*-Pr



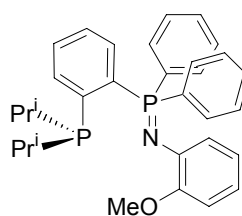
a: R = Ph  
b: R = *i*-Pr



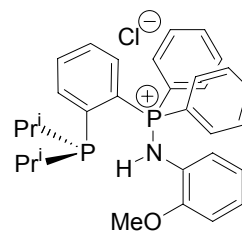
II-6



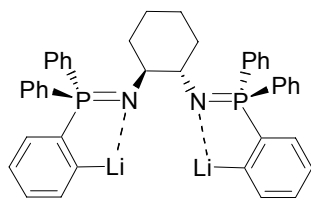
II-7



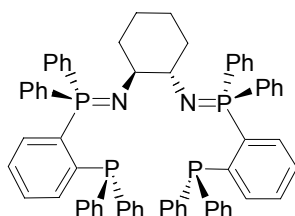
II-8



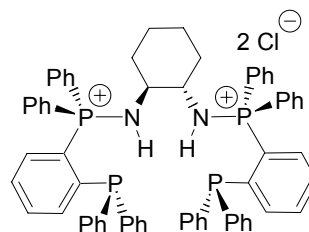
II-9



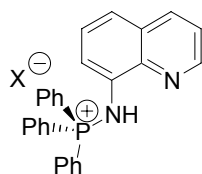
II-11



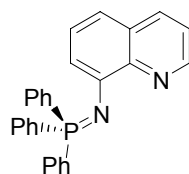
II-12



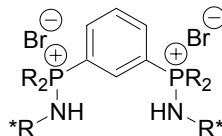
II-13



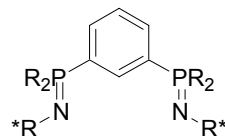
II-14



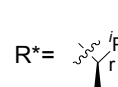
II-15

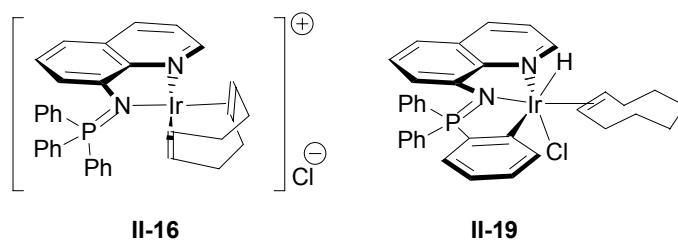
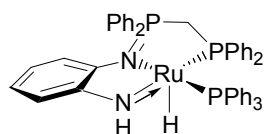
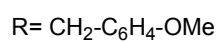
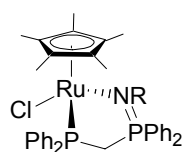
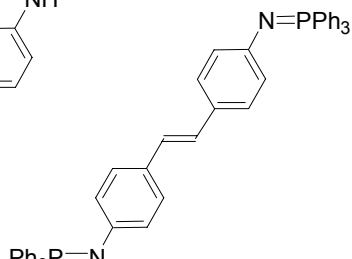
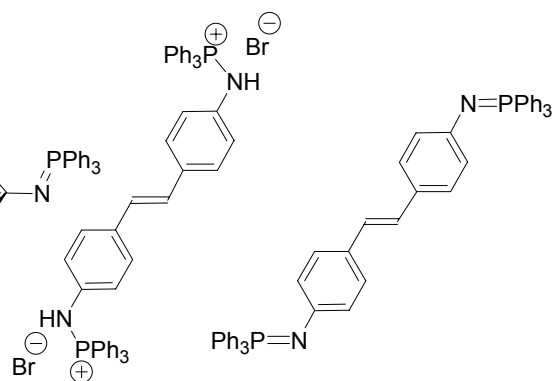
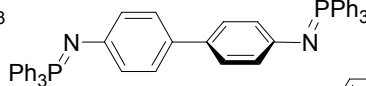
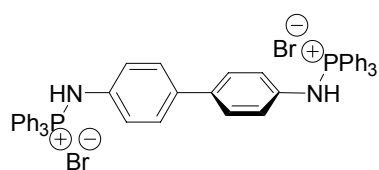
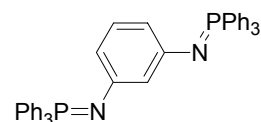
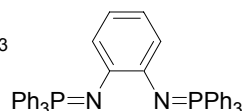
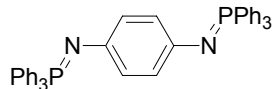
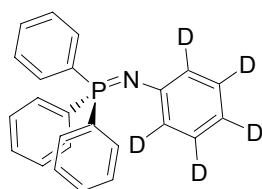
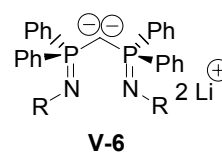
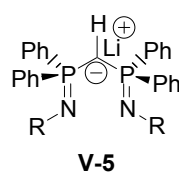
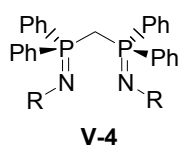
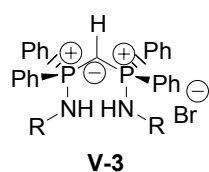
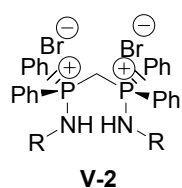


II-20



II-21



*I-5-1- Chapitre 3**I-5-1- Chapitre 4**I-5-1- Chapitre 5*

## II- Modes opératoires

### II-1- Chapitre 1

#### *II-1-1- Procédure générale de synthèse des sels bromure de (diphénylphosphino)méthylaminodiphénylphosphonium I-3a-f:*

Préparation de DPPMBr<sub>2</sub> **I-1**: le brome (40 µL, 0.78 mmol) est ajouté goutte à goutte à une solution de dppm (0.30 g, 0.78 mmol) dans 20 mL de dichlorométhane refroidi à -78°C. Le bain froid est retiré immédiatement après la fin de l'addition pour permettre à la solution de revenir à température ambiante. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ -22.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 84 Hz), 58.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 84 Hz). Le dérivé étant très sensible à l'hydrolyse, il ne sera jamais isolé mais utilisé tel quel pour la suite.

#### Méthode A:

L'amine (1.48 mmol, 2 équiv.) est additionnée goutte à goutte à une solution de l'adduit monobromé de la dppm **I-1** (0.78 mmol, 1 équiv.) dans 20 mL de dichloromethane refroidi à -78°C. La solution se trouble à l'ajout des premières gouttes d'amine. Le mélange résultant est laissé à température ambiante sous agitation pendant 2h. La solution est alors lavée deux fois à l'eau, les phases organiques rassemblées et séchées sur sulfate de magnésium anhydre et filtrées. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu lavé à l'éther diéthylique ou au THF pour donner les sels attendus **I-3a** à **f** sous forme de solide blanc.

**I-3a**: rendement 90% (421 mg). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) δ -30.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 73 Hz, P<sup>(III)</sup>), 41.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 73 Hz, P<sup>(V)</sup>). <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ 3.72 (s, 3H, MeO), 3.89 (dd, 2H, <sup>1</sup>J<sub>HP(V)</sub>= 16.3 Hz, <sup>1</sup>J<sub>HP(III)</sub>=0.7 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 3.96 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub>= 14.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>N), 6.68 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 8.7 Hz, m-H (p-MeOPh)), 7.10 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 8.7 Hz, o-H (p-MeOPh)), 7.15-7.31 (m, 10H, Ph<sub>2</sub>P<sup>(V)</sup>), 7.43 (vtd, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>= 3.5 Hz, m-H (Ph<sub>2</sub>P<sup>(III)</sup>), 7.61 (vdt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.5 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HP</sub>= 1.8 Hz, p-H (Ph<sub>2</sub>P<sup>(III)</sup>), 7.66-7.77 (m, 4H, o-H (Ph<sub>2</sub>P<sup>(III)</sup>), 8.10 (dt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=<sup>2</sup>J<sub>HP</sub>= 7.2 Hz, NH). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) δ 24.9 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>= 65.3 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=33.6 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 45.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>= 2.4 Hz, CNH), 55.2 (s, OMe), 113.8 (s, m-CH (p-MeOPh)), 120.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>= 98.6 Hz, C<sup>IV</sup>-P<sup>(III)</sup>), 128.8 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub>=7.9 Hz, p-CH (Ph<sub>2</sub>P<sup>(V)</sup>)), 129.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=12.5 Hz, m-CH (Ph<sub>2</sub>P<sup>(V)</sup>)), 129.4 (s, m-CH (Ph<sub>2</sub>P<sup>(III)</sup>)), 129.5 (s, o-CH (p-MeOPh)), 129.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>= 5.3 Hz, C<sup>IV</sup> (p-MeOPh)), 132.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>= 21.4 Hz, o-CH (Ph<sub>2</sub>P<sup>(V)</sup>), 133.3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>= 10.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub>= 3.1 Hz, o-CH (Ph<sub>2</sub>P<sup>(III)</sup>)), 134.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub>= 2.9 Hz, p-CH (Ph<sub>2</sub>P<sup>(III)</sup>)), 135.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>= 12.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub>= 8.7 Hz, C<sup>IV</sup>-P<sup>(V)</sup>), 158.9 (s, C<sup>IV</sup>-OMe). Anal. Calculées pour C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>BrNOP<sub>2</sub>: C, 66.01; H, 5.37. Trouvées: C, 65.89; H, 5.62.

**I-3b**: rendement 86% (390 mg). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) δ -30.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 73 Hz, P<sup>(III)</sup>), 41.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 73 Hz, P<sup>(V)</sup>). <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ 2.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.92 (d, A<sub>2</sub>XY, 2H, <sup>2</sup>J<sub>P(V)H</sub>= 15.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P(III)H</sub>= 0 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 3.97 (dd, A<sub>2</sub>MX, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P(V)H</sub>= 13.7 Hz, CH<sub>2</sub>NH), 6.96 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.9 Hz,



m- H (p-Me-Ph)), 7.07 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, o- H (p-Me-Ph)), 7.15-7.81 (m, 20H, Ph<sub>2</sub>-P), 8.08 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^2J_{\text{P(V)H}} = 15.6$  Hz, NH).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 24.8 (dd, AX,  $^1J_{\text{CP}} = 66.5$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 31.5$  Hz, PCH<sub>2</sub>P), 45.4 (s, CNH), 120.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 98.6$  Hz, C<sup>IV</sup>-P<sup>(III)</sup>), 128.0 (s, o-CH (p-Me-Ph)), 128.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 7.9$  Hz, CH, Ph<sub>2</sub>P), 129.1 (s, m-CH (p-Me-Ph)), 129.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz, CH, Ph<sub>2</sub>P), 129.5 (s, CH, Ph<sub>2</sub>P), 130.9 (dd,  $J_{\text{CP}} = 9.6$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 1.5$  Hz, CH, Ph<sub>2</sub>P), 132.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 21.4$  Hz, CH, Ph<sub>2</sub>P), 133.3 (dd,  $J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 1.0$  Hz, CH, Ph<sub>2</sub>P), 134.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz, C<sup>IV</sup> (p-Me-Ph)), 135.1 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 11.4$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 8.9$  Hz, C<sup>IV</sup>-P<sup>(V)</sup>), 137.2 (s, C<sup>IV</sup>-CH<sub>3</sub>). Anal. Calculées pour C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>BrNP<sub>2</sub>: C, 67.81; H, 5.52. Trouvées: C, 67.49; H, 5.59.

**I-3c:** rendement 92% (400 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  -30.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 73$  Hz, P<sup>(III)</sup>), 34.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 73$  Hz, P<sup>(V)</sup>).  $^1\text{H}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  4.21 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 16.5$  Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>P), 6.87-7.46 (m, 19H, Ph), 7.48-7.60 (m, 2H, Ph), 7.69-7.86 (m, 4H, Ph).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  25.7 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 66$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 34$  Hz, PCH<sub>2</sub>P), 119.4 (s, C<sup>IV</sup>-P<sup>(III)</sup>), 120.1, 123.2, 128.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 8$  Hz), 128.9, 129.4, 129.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 9$  Hz), 132.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 21$  Hz), 133.1 (dd,  $J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz), 134.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 134.9 (m, C<sup>IV</sup>-P<sup>(V)</sup>), 138.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3$  Hz, C<sub>ipso</sub> of PhNH). Anal. Calculées pour C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>BrNP<sub>2</sub>: C, 66.92; H, 5.07. Trouvées: C, 66.52; H, 5.22.

**I-3f:** rendement 86% (1.2g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  -30.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 73$  Hz, P<sup>(III)</sup>), 34.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 73$  Hz, P<sup>(V)</sup>).  $^1\text{H}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  3.01 (s, 3H, OMe), 4.10 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 16.0$  Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>P), 6.42-6.51 (m, 1H), 6.82-6.91 (m, 2H), 7.06-7.40 (m, 15H), 7.44-7.58 (m, 2H), 7.71-7.86 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  27.3 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 65$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 32$  Hz, PCH<sub>2</sub>P), 54.0 (OMe), 111.0, 121.5, 122.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 102$  Hz, C<sub>ipso</sub>-P), 124.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 8$  Hz), 124.6, 127.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 4$  Hz, C<sup>IV</sup>-N), 128.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 8$  Hz), 128.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz), 129.3, 132.3 (dd,  $J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz), 132.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 21$  Hz), 135.4 (dd,  $J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz, C<sub>ipso</sub>-P), 149.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 2$  Hz, C<sup>IV</sup>-O).

### Méthode B:

Une solution de DABCO (43 mg, 0.39 mmol, ½ équiv.) et d'amine primaire (0.78 mmol, 1 équiv.) dans 5 mL de dichlorométhane est additionnée via une cannule à une solution de DPPMBr<sub>2</sub> **I-2** (0.78 mmol) refroidie à -78°C. Le bain froid est retiré et le mélange trouble résultant est laissé à température ambiante pendant 2h. La solution est alors lavée trois fois avec de l'eau, les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de magnésium et le solvant évaporé sous vide. Le résidu est repris dans l'éther diéthylique ou dans le THF. Les sels **I-3d** à **e** sont isolés sous forme de solides blancs.

**I-3d:** rendement 55 % (256 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -30.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 73$  Hz, P<sup>(III)</sup>), 40.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 73$  Hz, P<sup>(V)</sup>).  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.73 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub> of *n*Bu), 1.19 (vsext,  $\Sigma J = 36.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> of *n*Bu), 1.54 (vq,  $\Sigma J = 29.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> of *n*Bu), 2.71 (vq,  $\Sigma J = 30.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> of *n*Bu).

NH), 4.08 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 16.4$ , 2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 7.16-7.88 (m, 20H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 19.8 (s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 24.1 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 66$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 33$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 32.8 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 42.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 120.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 98$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{\text{(III)}}$ ), 128.7 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 8$  Hz, p-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(V)}}$ ), 129.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13$  Hz, m-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(V)}}$ ), 130.9 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $^5J_{\text{CP}} = 2$  Hz, m-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(III)}}$ ), 132.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 21$  Hz, o-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(V)}}$ ), 133.2 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 10$  Hz,  $^4J_{\text{CP}} = 3$  Hz, o-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(III)}}$ ), 134.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3$  Hz, p-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(III)}}$ ), 135.1 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 12$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{\text{(V)}}$ ). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{BrNP}_2$ : C, 64.93; H, 6.01. Trouvées: C, 64.41; H, 6.06.

**I-3e**: rendement 65% (296 mg).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -30.1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 71$  Hz), 39.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 71$  Hz).  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  1.55 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.06 (ABXY, 2H,  $\Sigma J = 63.5$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 4.05 (vt, 1H, CHN), 7.09-7.56 (m, 23H), 7.75-7.88 (m, 2H), 8.21 (vt, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HP}} = 9.1$  Hz, NH).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  24.5 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 66$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 34$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 25.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 54.7 (s, CNH), 120.5 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 55$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 97$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{\text{(III)}}$ ), 126.7 (s, o-CH ( $\text{PhCHN}$ )), 127.5 and 128.7 (s, m-CH et p-CH ( $\text{PhCHN}$ )), 128.9 and 129.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 8$  Hz), 129.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz), 129.7, 132.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 21$  Hz), 133.5 and 133.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 134.5 and 134.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 135.8 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{\text{(V)}}$ ), 144.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $\text{C}_i$  ( $\text{PhCHN}$ )). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{BrNP}_2$ : C, 67.81; H, 5.52. Trouvées: C, 67.63; H, 5.66.

### II-1-2- Procédure générale de préparation des iminophosphoranes I-4a à I-4e et I-6:

Le *n*-Butyllithium (1 équiv.) est additionné goutte à goutte à une solution ou une suspension de sel d'aminophosphonium **I-3a-e** (100 mg, 1 équiv.) dans 5 mL de THF refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ . Après 5 min, le bain froid est retiré et la solution laissée sous agitation jusqu'à son retour à température ambiante. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu dissous dans le toluène. La solution trouble résultante est filtrée sous atmosphère inerte et le filtrat concentré sous vide. Après trituration à l'hexane, les iminophosphoranes **I-4a** à **e** et **I-6** sont obtenus sous forme de solide blanchâtre.

**I-4a**: rendement 96 % (166 mg).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  -28.9 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 51$  Hz,  $\text{P}^{\text{(III)}}$ ), 4.8 Hz (d,  $^2J_{\text{PP}} = 51$  Hz,  $\text{P}^{\text{(V)}}$ ).  $^1\text{H}$  ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  3.25 (d, 2H,  $^2J_{\text{HP}} = 12.4$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 3.71 (s, 3H, MeO), 4.13 (d, 2H,  $^3J_{\text{HP}} = 16.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6.73 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, m-H (p-MeOPh)), 7.04-7.51 (m, 16H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.26 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, o-H (p-MeOPh)), 7.69-7.80 (m, 4 H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  30.8 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 66$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 32$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 48.8 (s, CNH), 55.4 (s, OMe), 113.6 (s, m-CH (p-MeOPh)), 126.0 (s,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{\text{(III)}}$ ), 128.9 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 5$  Hz, p-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(V)}}$ ), 129.0 (s, m-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(V)}}$ ), 129.7 (s, m-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(III)}}$ ), 131.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3$  Hz, o-CH (p-MeOPh)), 132.7 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 11$  Hz,  $^4J_{\text{CP}} = 3$  Hz, o-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(III)}}$ ), 133.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 21$  Hz, o-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{(V)}}$ ), 139.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 22$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 140.7 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 16$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 7$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{\text{(V)}}$ ), 158.7 (s,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-OMe}$ ). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NOP}_2$ : C, 76.29; H, 6.01. Trouvées: C, 75.87; H, 6.24.

**I-4b:** rendement 92 % (159 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (THF- $d^8$ )  $\delta$  -29.1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 51\text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{(\text{III})}$ ), 5.2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 51\text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{(\text{V})}$ ).  $^1\text{H}$  (THF- $d^8$ )  $\delta$  2.27 (s, 3H, Me), 3.30 (d, 2H,  $^2J_{\text{HP}} = 12\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 4.11 (d, 2H,  $^3J_{\text{HP}} = 16\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.97 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$ , m- H (p-Me-Ph)), 7.26 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$ , o- H (p-Me-Ph)), 7.15-7.52 (m, 20H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (THF- $d^8$ )  $\delta$  21.3 (s, Me), 30.6 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 65\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 33\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 49.0 (s,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 127.7 (s, o-CH (p-Me-Ph)), 128.8 (s, m-CH (p-Me-Ph)), 129.0, 131.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 3\text{ Hz}$ ), 132.7 (dd,  $J_{\text{CP}} = 10\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{CP}} = 9\text{ Hz}$ ), 133.5, 133.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 20\text{ Hz}$ ), 134.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 21\text{ Hz}$ ), 134.5 (s,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{(\text{V})}$ ), 134.6 (s,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-CH}_3$ ), 140.6 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 7\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 16\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{(\text{III})}$ ), 144.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 23\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}$  (p-MePh)). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NP}_2$ : C, 78.71; H, 6.21. Trouvées: C, 78.39; H, 5.98.

**I-4c:** rendement 97% (166 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -27.2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 52\text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{(\text{III})}$ ), 0.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 52\text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{(\text{V})}$ ).  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  3.08 (d, 2H,  $^2J_{\text{HP}} = 12.2\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 6.73-6.82 (m, 1H), 6.90-7.14 (m, 16H), 7.33-7.43 (m, 4H), 7.66-7.77 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  31.2 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 34\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 74\text{ Hz}$ ), 117.9, 124.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 19\text{ Hz}$ ), 128.7, 128.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 6\text{ Hz}$ ), 129.0, 129.1, 129.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 2\text{ Hz}$ ), 131.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 3\text{ Hz}$ ), 132.6 (dd,  $J_{\text{CP}} = 9\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{CP}} = 2\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{(\text{III})}$ ), 133.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 20\text{ Hz}$ ), 139.8 (dd,  $J_{\text{CP}} = 16\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{CP}} = 7\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{(\text{V})}$ ), 152.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 3\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  aniline). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NP}_2$ : C, 78.30; H, 5.72. Trouvées: C, 78.07; H, 5.71.

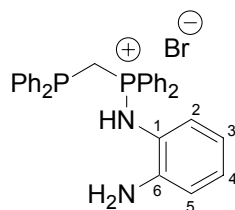
**I-4d:** rendement 85% (144 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -28.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 56\text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{(\text{III})}$ ), 0.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 56\text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{(\text{V})}$ ).  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0.79 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$  of  $n\text{Bu}$ ), 1.33 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  of  $n\text{Bu}$ ), 1.77 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  of  $n\text{Bu}$ ), 3.02 (b, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.94 (b, 2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 6.88-7.13 (m, 12H), 7.57-7.77 (m, 8H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  14.2 (s,  $\text{CH}_3$  of  $n\text{Bu}$ ), 20.7 (s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  of  $n\text{Bu}$ ), 27.1 (b,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 36.1 (s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  of  $n\text{Bu}$ ), 44.5 (s,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 128.6, 128.7, 129.0, 132.2, 133.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 9\text{ Hz}$ ), 133.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 21\text{ Hz}$ ), 137.6 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 12\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 7\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{(\text{V})}$ ). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NP}_2$ : C, 76.47; H, 6.86. Trouvées: C, 77.15; H, 6.94.

**I-4e:** rendement 78% (134 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (THF- $d^8$ )  $\delta$  -28.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 50\text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{(\text{III})}$ ), 0.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 50\text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{(\text{V})}$ ).  $^1\text{H}$  (THF- $d^8$ )  $\delta$  1.24 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.12 (ABXY, 2H,  $^2J_{\text{HH}} = 14.5\text{ Hz}$ ,  $\Sigma J = 66.4\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 4.33 (dq, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP(V)}} = 20.1\text{ Hz}$ ,  $\text{CHN}$ ), 6.97-7.55 (m, 21H, Ph), 7.57-7.2 (m, 4H, Ph).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (THF- $d^8$ )  $\delta$  30.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 31.1 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 32\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 69\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 55.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3\text{ Hz}$ ,  $\text{CHN}$ ), 125.8, 127.2, 128.1, 128.7, 128.9, 129.6, 131.3, 132.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 9\text{ Hz}$ ), 133.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 21\text{ Hz}$ ), 133.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 21\text{ Hz}$ ), 135.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 90\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{(\text{V})}$ ), 135.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 90\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{(\text{V})}$ ), 140.8 (vdd,  $\Sigma J_{\text{CP}} = 25\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{(\text{III})}$ ), 152.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}$  (Ph)). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NP}_2$ : C, 78.71; H, 6.21. Trouvées: C, 79.09; H, 6.28.

### II-1-3- Synthèse du ligand tridenté dérivé de la dppm et de l'o-diaminobenzène :

Synthèse du sel d'aminophosphonium I-5:

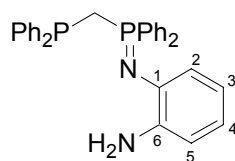
Le brome (533  $\mu\text{L}$ , 0.01 mol) est additionné goutte à goutte à une solution de dppm (4.0 g, 0.01 mol) dans 200 mL de dichlorométhane refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ . Une solution d'ortho-diaminobenzène (2.2 g, 0.02 mol) dans le dichlorométhane est alors ajoutée à la précédente via une canule. Le bain froid est retiré et la solution trouble résultante est laissée à température ambiante. Après 2h d'agitation, la solution est lavée deux fois à l'eau, les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est retiré sous vide et le résidu repris dans le THF. Le sel **I-5** est isolé sous forme de solide blanc. Anal. Calculées pour  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{P}_2$ : C, 65.16; H, 5.12. Trouvées: C, 64.98; H, 5.45.



**I-5** : rendement 92% (5.3 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -30.2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 74$  Hz,  $\text{P}^{(\text{III})}$ ), +38.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 74$  Hz,  $\text{P}^{(\text{V})}$ ).  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.13 (d,  $\text{A}_2\text{XY}$ , 2H,  $^2J_{\text{P(V)H}} = 16.3$  Hz,  $^2J_{\text{P(III)H}} = 0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 6.13-6.33 (m, 2H,  $\text{CH}^2$  and  $^4$ ), 6.48-6.59 (m, 1H,  $\text{CH}^5$ ), 6.66-6.78 (m, 1H,  $\text{CH}^3$ ), 7.07-7.59 (m, 16H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 7.70-7.87 (m, 4H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  25.4 (dd,  $\text{AXY}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 64$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 33$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 117.1 (s,  $\text{C}_5$ ), 117.6 (s,  $\text{C}_4$ ), 120.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 99$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{(\text{III})}$ ), 122.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 124.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 126.6 (s,  $\text{C}_3$ ), 128.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 8$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 129.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 129.4, 132.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 22$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 133.4 (dd,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 134.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 135.1 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 12$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{(\text{V})}$ ), 142.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $\text{C}_1$ ).

Synthèse de l'imino-phosphorane I-6

Le *n*-Butyllithium (164  $\mu\text{L}$ , 0.26 mmol) est additionné goutte à goutte à une suspension du sel **I-5** (150 mg, 0.26 mmol) dans 5 mL de THF refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ . Après 5 min, le bain froid est retiré et la solution laissée à température ambiante sous agitation. Le solvant est retiré sous vide et le résidu de couleur jaune dissous dans le toluène. La solution trouble résultante est filtrée et le solvant tiré sous vide à la pompe. L'imino-phosphorane **I-6** est obtenu sous forme de solide jaune.



**I-6**: rendement 99% (126 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  -27.1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 48$  Hz,  $\text{P}^{(\text{III})}$ ), 4.1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 48$  Hz,  $\text{P}^{(\text{V})}$ ).  $^1\text{H}$  ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  3.35 (d,  $\text{A}_2\text{XY}$ , 2H,  $^2J_{\text{P(V)H}} = 12.1$  Hz,  $^2J_{\text{P(III)H}} = 0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 4.22 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.02-6.15 (m, 2H,  $\text{CH}^2$  and  $^4$ ), 6.27-6.35 (m, 1H,  $\text{CH}^5$ ), 6.41-6.48 (m, 1H,  $\text{CH}^3$ ), 7.21-7.31 (m, 6H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 7.40-7.57 (m, 10H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 7.88-7.92 (m, 4H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  30.2 (dd,

AXY,  $^1J_{CP}$  = 76 Hz,  $^1J_{CP}$  = 32 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 113.4 (s, C<sub>5</sub>), 117.0 (s, C<sub>4</sub>), 118.3 (s, C<sub>3</sub>), 120.1 (d,  $J_{CP}$  = 11 Hz, C<sub>2</sub>), 128.9 (d,  $J_{CP}$  = 7 Hz, Ph<sub>2</sub>P), 129.1 (d,  $J_{CP}$  = 11 Hz, Ph<sub>2</sub>P), 129.2, 132.0 (d,  $J_{CP}$  = 3 Hz, Ph<sub>2</sub>P), 132.8 (dd,  $J_{CP}$  = 2 Hz,  $J_{CP}$  = 9 Hz, Ph<sub>2</sub>P), 133.7 (d,  $J_{CP}$  = 21 Hz, Ph<sub>2</sub>P), 133.4 (d,  $^1J_{CP}$  = 91 Hz, C<sup>IV</sup>-P<sup>(III)</sup>), 138.5 (d,  $J_{CP}$  = 1 Hz, C<sub>6</sub>), 140.0 (dd,  $^1J_{CP}$  = 16 Hz,  $^3J_{CP}$  = 7 Hz, C<sup>IV</sup>-P<sup>(V)</sup>), 143.7 (d,  $J_{CP}$  = 22 Hz, C<sub>1</sub>). Anal. Calculées pour C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C, 75.91; H, 5.75. Trouvées: C, 75.87; H, 5.80.

#### II-1-4- Procédure générale de synthèse des complexes de palladium I-10a à I-10e:

A une solution d'iminophosphorane fraîchement préparé **I-4a-e** (0.171 mmol) dans 5 mL de THF, est ajouté [Pd(COD)Cl<sub>2</sub>] (49 mg, 0.171 mmol) en une fois. La solution vire immédiatement à l'orange et après 10 min d'agitation, le produit précipite sous forme de solide orange. Ce dernier est isolé par filtration sous atmosphère inerte, lavé à l'hexane puis séché sous vide.

**I-10a:** rendement 95% (113 mg). Le complexe obtenu est très peu soluble et n'a donc pas pu être caractérisé par RMN. En revanche, des monocristaux ont été obtenus par chauffage à 90°C d'une solution de **5a** dans le THF en tube scellé pendant 2 jours. Les analyses élémentaires ont été réalisées sur le complexe synthétisé par la méthode D : Calculées pour C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>2</sub>NOP<sub>2</sub>Pd: C, 56.88; H, 4.48. Trouvées: C, 57.13; H, 4.66.

**I-10b:** rendement 72% (84 mg). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 49.9 (d,  $^2J_{PP}$  = 33 Hz), 21.3 (d,  $^2J_{PP}$  = 33 Hz). <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.29 (dd, 2H,  $^2J_{HP}$  = 20.0 Hz,  $^2J_{HP}$  = 10.7 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 4.29 (d, 2H,  $^3J_{HP}$  = 9.3 Hz, CH<sub>2</sub>N), 7.00 (d, 2H,  $^3J_{HH}$  = 8.3 Hz), 7.15 (d, 2H,  $^3J_{HH}$  = 8.3 Hz), 7.29-7.39 (m, 4H, Ph<sub>2</sub>P), 7.45-7.72 (m, 16H, Ph<sub>2</sub>P). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 21.4 (s, CH<sub>3</sub>), 34.5 (broad, PCH<sub>2</sub>P), 51.0 (d,  $J_{CP}$  = 23 Hz, CH<sub>2</sub>N), 125.9 (C<sup>IV</sup>-P<sup>(V)</sup>), 128.2, 129.2 (d,  $J_{CP}$  = 9 Hz), 130.0 (d,  $J_{CP}$  = 12 Hz), 132.3, 133.4 (d,  $J_{CP}$  = 10 Hz), 134.1 (d,  $J_{CP}$  = 12 Hz), 134.3 (d,  $J_{CP}$  = 12 Hz), 134.5, 136.5 (C<sup>IV</sup>-P<sup>(III)</sup>), 140.3 (C<sup>IV</sup> (p-MePh)). Anal. Calculées pour C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>Pd: C, 58.21; H, 4.59. Trouvées: C, 58.59; H, 4.75.

**I-10c:** rendement 87% (97 mg). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 20.1 (d,  $^2J_{PP}$  = 32 Hz), 44.9 (d,  $^2J_{PP}$  = 32 Hz). <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 3.35 (dd, 2H,  $^2J_{HP}$  = 11.1 Hz,  $^2J_{HP}$  = 8.7 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 7.34-7.80 (m, 20H, Ph<sub>2</sub>P), 6.80-6.87 (m, 1H, aniline), 6.91-6.97 (m, 4H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 35.3 (dd,  $^1J_{CP}$  = 79 Hz,  $^1J_{CP}$  = 20 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 123.7, 124.7 (dd,  $^1J_{CP}$  = 93 Hz,  $^3J_{CP}$  = 6 Hz, C<sup>IV</sup>-P<sup>(III)</sup>), 128.2, 128.7 (s, C<sup>IV</sup>-P<sup>(V)</sup>), 129.1 (d,  $J_{CP}$  = 9 Hz), 129.5 (d,  $J_{CP}$  = 12 Hz), 130.0 (d,  $J_{CP}$  = 12 Hz), 132.5 (d,  $J_{CP}$  = 3 Hz), 133.7 (d,  $J_{CP}$  = 10 Hz), 134.1 (d,  $J_{CP}$  = 12 Hz), 134.6 (d,  $J_{CP}$  = 3 Hz), 147.5 (s, C<sup>IV</sup>-aniline). Anal. Calculées pour C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>Pd: C, 57.03; H, 4.17. Trouvées: C, 56.76; H, 4.16.

**I-10d:** rendement 89% (96 mg). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 49.8 (d,  $^2J_{PP}$  = 34 Hz), 23.0 (d,  $^2J_{PP}$  = 34 Hz). <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 0.64 (t, 3H,  $^3J_{HH}$  = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub> of *n*Bu), 1.01 (vs, 2H,  $\Sigma J$  = 37.5 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> of *n*Bu),

1.58 (vq, 2H,  $\Sigma J = 29.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  of *n*Bu), 3.02 (vq, 2H,  $\Sigma J = 22.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.26 (d, 2H,  $^2J_{\text{HP}} = 9.3$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = 0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 7.10-7.79 (m, 20H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  13.9 (s,  $\text{CH}_3$  of *n*Bu), 19.7 (s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  of *n*Bu), 33.3 (b,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ) 37.2 (s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  of *n*Bu), 47.9 (s,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 125.3, 128.7 (dd,  $J_{\text{CP}} = 8$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 20$  Hz), 129.0, 129.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$ ), 131.7, 132.7 (dd,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz), 133.5, 133.8,  $\text{C}^{\text{IV}}$  de  $\text{Ph}_2\text{P}$  non observé. Anal. Calculées pour  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Pd}$ : C, 55.04; H, 4.94. Trouvées: C, 55.32; H, 5.11.

**I-10e**: rendement 93% (108 mg).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  42.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 35$  Hz), 17.2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 35$  Hz).  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  1.59 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 3.21-3.38 (m, 2H;  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 5.56 (b, 1H, CHN), 7.00-7.96 (m, 25H,  $\text{Ph}_2\text{P}$  and Ph).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  23.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 34.7 (b,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 58.9 (s, CHN), 115.1 ( $\text{C}^{\text{IV}}\text{-P}^{\text{(III)}}$ ), 126.7, 127.7, 129.2, 129.3, 129.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 129.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 131.3, 132.1, 133.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz), 133.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz), 133.7, 133.8, 133.9, 134.0, 134.1, 134.2, 146.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ph). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Pd}$ : C, 58.21; H, 4.59. Trouvées: C, 58.35; H, 4.75.

### II-1-5- Synthèse des complexes de platine I-11e et I-14c:

#### Complexe de platine de l' $\alpha$ -methylbenzylamine I-11e:

A une solution de **I-3e** (100 mg, 0.171 mmol) dans 5 mL de THF refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ , est ajouté goutte à goutte du *n*BuLi à 1.6 M dans l'hexane (107  $\mu\text{L}$ ). Le bain froid est retiré et la solution laissée à température ambiante.  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$  (65 mg, 0.171 mmol) est ajouté en une fois à la solution précédente et après 10 min, des cristaux jaunes du complexe **I-11e** se forment. Le solide cristallin est isolé par filtration, lavé au THF puis à l'hexane.

**I-11e** : rendement 80% (110 mg).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -5.3 (td,  $^2J_{\text{PP}} = 24$  Hz,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3845$  Hz), 46.0 (td,  $^2J_{\text{PP}} = 24$  Hz,  $^2J_{\text{P-Pt}} = 275$  Hz).  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  1.60 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 3.19 (dd, 2H,  $^2J_{\text{HP}} = 9.3$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = 10.6$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 5.50 (q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, CHN), 6.88-6.98 (m, 2H, m-H (Ph)), 7.00-7.09 (m, 1H, p-H (Ph)), 7.15-7.26 (m, 2H, o-H (Ph)), 7.30-7.79 (m, 20H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  23.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 32.9 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 30$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 71$ ,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 58.2 (s, CHN), 126.5 (s, p-CH (Ph)), 127.6 (s, o-CH (Ph)), 128.1 (s, m-CH (Ph)), 128.8 and 128.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 129.3 and 129.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz), 131.8 (b), 133.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz), 133.5 (dd,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 21$  Hz), 133.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 145.8 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$ ),  $\text{C}^{\text{IV}}$  ( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) non observé. Anal. Calculées pour  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{BrClNP}_2\text{Pt}$ : C, 48.69; H, 3.84. Trouvées: C, 49.02; H, 3.97.

#### Complexe de platine du dérivé de l'aniline I-14c:

A une solution de **I-3c** (100 mg, 0.210 mmol) dans 5 mL de THF refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ , est additionné goutte à goutte le *n*BuLi en solution à 1.6M dans l'hexane (0.210 mmol). Le bain froid est retiré et la solution laissée sous agitation jusqu'à retour à température ambiante.  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$  (40 mg, 0.105 mmol) est alors additionné en une fois et après 10 min, la



solution jaune se décolore et un précipité blanc se forme. Le solide est filtré et lavé au THF puis à l'hexane et enfin séché sous vide.

**I-14c** : rendement 91% (116 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  10.7 (tt,  $^2J_{\text{PP}} = 12$  Hz,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3433$  Hz), 46.0 (tt,  $^2J_{\text{PP}} = 12$  Hz,  $^2J_{\text{P-Pt}} = 198$  Hz).  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  4.87 (b, 4H), 6.48-8.12 (m, 50H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  34.2 (m,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 123.3, 123.8, 126.3, 127.3, 128.9, 129.4, 129.7, 132.9, 133.6, 134.8, 135.4, 146.3 (C of phenyl). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}$ : C, 61.19; H, 4.47. Trouvées: C, 61.18; H, 4.56.

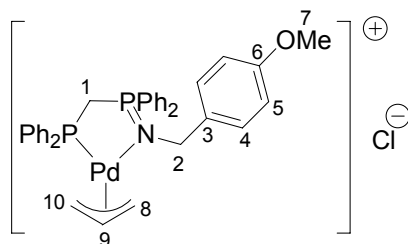
#### II-1-6- Synthèse du complexe de nickel I-12a:

A une solution de **I-3a** (100 mg, 0.167 mmol) dans 5 mL de THF refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ , est additionné goutte à goutte le  $n\text{BuLi}$  en solution à 1.6M dans l'hexane (104  $\mu\text{L}$ , 0.167 mmol). Le bain froid est retiré et la solution laissée sous agitation jusqu'à retour à température ambiante.  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Br}_2]$  (51 mg, 0.167 mmol) est alors additionné en une fois et la solution passe immédiatement de l'incolore au bleu. Après 15 min, un précipité bleu se forme. Celui-ci est filtré et lavé au THF puis à l'hexanes et enfin séché sous vide.

**I-12a**. rendement 96% (118 mg). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{NNiOP}_2$ : C, 53.70; H, 4.23. trouvées: C, 54.00; H, 4.39.

#### II-1-7- Synthèse du complexe de palladium allyle I-13a:

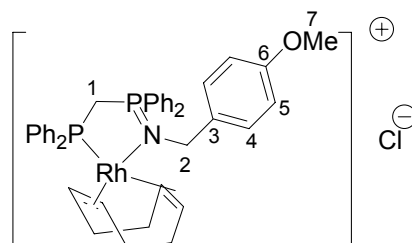
Le précurseur  $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$  (30 mg, 0.08 mmol, 0.5 équiv.) est additionné à une solution de **I-4a** (0.167 mmol, 1 équiv.) fraîchement préparée dans 5 mL de THF. Après 15 min, la solution initialement incolore se trouble. La solution est filtrée et le solide blanc est lavé au THF puis à l'hexane et enfin séché sous vide.



**I-14c** : rendement 77% (90 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  20.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 34$  Hz), 49.2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 34$  Hz).  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.08-3.29 (m, 3H,  $\text{CH}_2$  allyl), 3.78 (s, 3H, OMe), 4.12 (bs, 1H,  $\text{CH}_2$  allyl trans  $\text{P}^{\text{III}}$ ), 4.23 (dd, 2H,  $^2J_{\text{HP}} = ^2J_{\text{HP}'} = 9.8$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 4.45 (d, 2H,  $^3J_{\text{HP}} = 16.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 5.52 (vq,  $\Sigma J = 41$  Hz,  $\text{H}_9$ ), 6.82 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $\text{H}^5$ ), 7.19 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 7.26-7.78 (m, 20H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  32.0 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 15$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 81$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 52.4 (bs,  $\text{CH}_2$  allyl), 55.1 (bs,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 55.2 (s, OMe), 77.2 (bs,  $\text{CH}_2$  allyl), 113.6 (s,  $\text{C}^5$ ), 118.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $\text{C}^9$ ), 125.2 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 89$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ), 127.6 (s,  $\text{C}^4$ ), 129.2 (dd,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz), 130.0 (dd,  $J_{\text{CP}} = 45$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ), 131.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 2$  Hz), 132.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 133.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 15$  Hz), 133.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 135.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz,  $\text{C}^3$ ), 158.4 ( $\text{C}^6$ ).

### II-1-8- Procédure générale de synthèse des complexes de rhodium I-15a et d'iridium I-16a:

Le précurseur  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (58 mg, 0.167 mmol) est additionné une solution de **I-4a** (0.167 mmol) fraîchement préparée dans 5 mL de THF. La solution passe immédiatement de l'incolore à l'orange. Après 15 min, un précipité orange se forme. Celui-ci est filtré et lavé au THF puis à l'hexane et enfin séché sous vide.



**I-15a** : rendement 72% (92 mg).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  30.6 (dd,  $^1J_{\text{PRh}} = 155$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 41$  Hz,  $\text{P}^{\text{III}}$ ), 56.4 (dd,  $^2J_{\text{PRh}} = 7$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 41$  Hz,  $\text{P}^{\text{V}}$ ).  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  1.98-2.22 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  COD), 2.24-2.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  COD), 3.16 (m, 2H, CH vinylique COD), 3.66 (dd, 2H,  $^2J_{\text{HP}} = ^2J_{\text{HP}'} = 9.0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 3.77 (s, 3H, OMe), 4.08 (d, 2H,  $^3J_{\text{HP}} = 22.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 5.36 (m, 2H, CH vinylique COD), 6.72 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz,  $\text{H}^{13}$ ), 7.07 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz,  $\text{H}^{12}$ ), 7.35-7.74 (m, 20H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  29.4 ( $\text{CH}_2$  COD), 32.0 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 84$  Hz,  $^1J_{\text{CP}'} = 12$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 32.6 ( $\text{CH}_2$  COD), 49.5 ( $\text{C}^2$ ), 54.5 ( $\text{C}^7$ ), 71.7 (m, CH vinylique COD), 106.8 (m, CH vinylique COD), 112.7 ( $\text{C}^5$ ), 126.0, 127.6 ( $\text{C}^4$ ), 129.7 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 89$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ), 129.8, 132.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 2$  Hz), 133.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 133.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz,  $\text{C}^3$ ), 134.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 2$  Hz), 159.0 ( $\text{C}^{14}$ ).

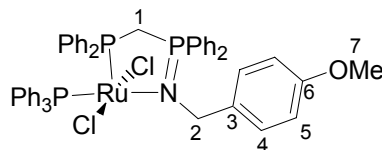
**I-16a** : rendement 74% (105 mg).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  16.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 32$  Hz), 65.7 (tt,  $^2J_{\text{PP}} = 32$  Hz).  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.73-2.09 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  COD), 2.11-2.30 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  COD), 2.70-2.80 (m, 2H, CH vinylique COD), 3.78 (s, 3H, OMe), 4.09 (dd, 2H,  $^2J_{\text{HP}} = 9.9$  Hz,  $^2J_{\text{HP}'} = 9.0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 4.47 (d, 2H,  $^3J_{\text{HP}} = 21.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.96-5.07 (m, 2H, CH vinylique COD), 6.69 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $\text{H}^{13}$ ), 7.01 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $\text{H}^{12}$ ), 7.29-7.58 (m, 16H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 7.60-7.72 (m, 16H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  29.7 ( $\text{CH}_2$  COD), 30.4 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 84$  Hz,  $^1J_{\text{CP}'} = 12$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$  COD), 50.6 ( $\text{C}^2$ ), 54.8 (CH vinylique COD), 55.3 ( $\text{C}^7$ ), 95.0 (CH vinylique COD), 113.4 ( $\text{C}^5$ ), 124.2 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 90$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ), 126.9 ( $\text{C}^4$ ), 128.4 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 57$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ), 129.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 129.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 131.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 2$  Hz), 132.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $\text{C}^3$ ), 133.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 133.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 133.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 158.2 ( $\text{C}^6$ ).

### II-1-9- Synthèse des complexes de ruthénium I-18 et I-19:

Le précurseur  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$  (1.1 g, 0.90 mmol) est additionné à une solution de **I-4a** (0.90 mmol) fraîchement préparée dans 10 mL de THF. La solution initialement incolore devient verte immédiatement après l'addition du précurseur métallique. Après 30 minutes, le solvant est évaporé à la pompe et le résidu dissous dans le toluène. La suspension verte

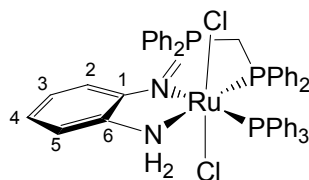


résultante est filtrée sur célite et le filtrat concentré sous vide. L'addition d'éther diéthylique permet de précipiter et de laver le solide vert obtenu.



**I-18** : rendement 70% (600 mg).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (THF- $d^8$ )  $\delta$  35.9 (dd,  $^2J_{\text{PP}}=15$  Hz,  $^3J_{\text{PP}}=6$  Hz, P=N), 46.2 (dd,  $^3J_{\text{PP}}=6$  Hz,  $^2J_{\text{PP}}=41$  Hz, PPh<sub>3</sub>), 78.5 (dd,  $^2J_{\text{PP}}=41$  Hz,  $^2J_{\text{PP}}=15$  Hz, PPh<sub>2</sub>).  $^1\text{H}$  (THF- $d^8$ )  $\delta$  3.69 (s, 3H, OMe), 4.12 (dd, A<sub>2</sub>XY, 2H,  $^2J_{\text{P(V)H}}=^2J_{\text{P(III)H}}=11.1$  Hz, PCH<sub>2</sub>P), 4.58 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HP}}=16.5$  Hz,  $^5J_{\text{HP}}=3$  Hz, CH<sub>2</sub>N), 6.59 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=8.7$  Hz, H<sup>5</sup>), 6.78-6.89 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.95-7.09 (m, 9H, CH<sub>Ar</sub>), 7.10-7.48 (m, 20H, CH<sub>Ar</sub>), 7.85-7.95 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (THF- $d^8$ )  $\delta$  39.2 (dd,  $^1J_{\text{CP}}=88$  Hz,  $^1J_{\text{CP}}'=16$  Hz, PCH<sub>2</sub>P), 50.1 (C<sup>2</sup>), 55.1 (C<sup>7</sup>), 113.6 (C<sup>5</sup>), 117.4 (C<sub>ispo</sub>-P), 127.7 (d,  $J_{\text{CP}}=9$  Hz), 127.8, 129.0, 129.2, 130.2 (d,  $J_{\text{CP}}=2$  Hz), 131.9, 132.6 (d,  $J_{\text{CP}}=3$  Hz), 134.2, 134.3, 134.4, 134.5, 135.4 (d,  $J_{\text{CP}}=10$  Hz), 136.2 (dd,  $^3J_{\text{CP}}=2$  Hz,  $^1J_{\text{CP}}=52$  Hz), 136.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}=41$  Hz, C<sub>ispo</sub>-P), 160.0 (C<sup>6</sup>).

Le précurseur [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (1.40 g, 1.15 mmol) est additionné à une solution de **I-6** (565 mg, 1.15 mmol) dans 10 mL de THF. La solution initialement jaune devient marron immédiatement après l'addition du précurseur métallique. Après 30 minutes, le solvant est évaporé à la pompe et le résidu dissous dans le toluène. Après 15 minutes le complexe désiré précipite sous forme de solide marron. Ce dernier est isolé par filtration, lavé au toluène et à l'hexane et enfin séché sous vide.



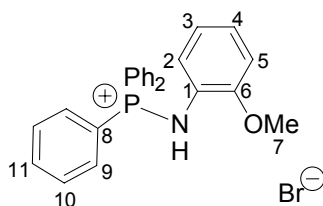
**I-19** : rendement 84% (894 mg).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (THF- $d^8$ )  $\delta$  32.4 (dd,  $^2J_{\text{PP}}=22$  Hz,  $^3J_{\text{PP}}=6$  Hz, P=N), 41.5 (dd,  $^2J_{\text{PP}}=22$  Hz,  $^2J_{\text{PP}}=36$  Hz, PPh<sub>2</sub>), 52.3 (dd,  $^2J_{\text{PP}}=36$  Hz,  $^3J_{\text{PP}}=6$  Hz, PPh<sub>3</sub>).  $^1\text{H}$  (THF- $d^8$ )  $\delta$  4.22 (dd, A<sub>2</sub>XY, 2H,  $^2J_{\text{P(V)H}}=^2J_{\text{P(III)H}}=10.0$  Hz, PCH<sub>2</sub>P), 5.10 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.08-6.17 (m, 1H, CH<sup>2</sup>), 6.40-6.45 (m, 2H, CH<sup>3</sup> and 4), 6.76-6.95 (m, 5H), 6.97-7.24 (m, 10H), 7.25-7.39 (m, 5H), 7.40-7.62 (m, 12H), 7.85-8.06 (m, 4H, Ph<sub>2</sub>P).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (THF- $d^8$ )  $\delta$  44.0 (dd, AXY,  $^1J_{\text{CP}}=90$  Hz,  $^1J_{\text{CP}}=10$  Hz, PCH<sub>2</sub>P), 117.6 (s, C<sub>3</sub>), 120.7 (d,  $J_{\text{CP}}=10$  Hz, C<sub>2</sub>), 126.3 (s, C<sub>4</sub>), 127.0 (C<sup>IV</sup>-P), 127.5 (d,  $J_{\text{CP}}=9$  Hz), 127.6 (d,  $J_{\text{CP}}=10$  Hz, C<sub>5</sub>), 128.8, 129.0, 129.4, 129.5, 133.1 (d,  $J_{\text{CP}}=3$  Hz), 134.4 (d,  $J_{\text{CP}}=10$  Hz), 134.6 (d,  $J_{\text{CP}}=10$  Hz), 135.6 (d,  $J_{\text{CP}}=10$  Hz), 137.8 (d,  $J_{\text{CP}}=39$  Hz, C<sup>IV</sup>-P), 138.9 (s, C<sub>1</sub>), 139.2 (dd,  $J_{\text{CP}}=36$  Hz,  $J_{\text{CP}}=3$  Hz, C<sup>IV</sup>-P), 150.5 (br s, C<sub>6</sub>). Anal. Calculées pour C<sub>49</sub>H<sub>43</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Ru: C, 63.64; H, 4.69. Trouvées: C, 63.25; H, 4.70.

## II-2- Chapitre 2

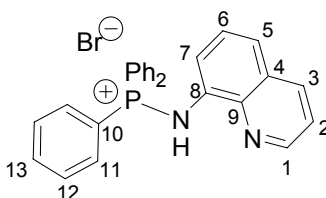
### II-2-1- Procédure générale de synthèse des sels d'aminophosphonium II-1, II-6, II-14 et II-20:

La brome (196  $\mu$ L, 3.8 mmol) est ajouté goutte à goutte à une solution de triphénylphosphine (1.0 g, 3.8 mmol) dans le dichlorométhane refroidi à  $-78^{\circ}\text{C}$ . Après 30 min, la S-(+)-3-methyl-2-butylamine (445  $\mu$ L, 3.8 mmol) et la triéthylamine (530  $\mu$ L, 3.8 mmol) sont additionnées à la suspension de sel de bromophosphonium. La solution translucide obtenue après retour à température ambiante est lavée deux fois à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et évaporée sous vide. Le résidu est repris dans le THF et **II-1** est obtenu sous forme de solide blanc.

**II-1** : rendement 92 % (1.5 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  36.9.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.78 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3.7$  Hz, *i*Pr), 0.80 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 3.7$  Hz, *i*Pr), 1.34 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, Me), 1.91 (m, 1H, CH), 2.52-2.70 (m, 1H, CHN), 7.48-7.66 (m, 6H, PhP), 7.68-7.76 (m, 3H, PhP), 7.78-7.93 (m, 6H, PhP) NH non observé.  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  18.8 (*i*Pr), 19.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz, Me), 20.0 (*i*Pr), 34.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6$  Hz, CH), 56.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz, CHN), 122.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 103$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ), 129.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz, o,m-CH), 133.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz, o,m-CH), 134.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3$  Hz, p-CH). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{BrNP}$ : C, 64.49; H, 6.35. Trouvées: C, 64.33 ; H, 6.40.

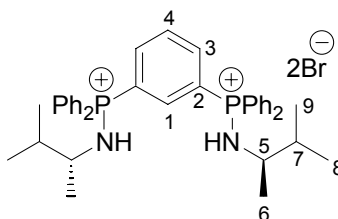


**II-6** : rendement 79 % (1.4 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  37.1.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.10 (s, 3H, OMe), 6.44-6.51 (m, 1H, H<sup>4</sup>), 6.61-6.70 (m, 1H, H<sup>3</sup>), 6.87-6.96 (m, 1H, H<sup>2</sup>), 7.27-7.37 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 7.39-7.51 (m, 6H, Ph<sub>2</sub>P), 7.54-7.73 (m, 9H, Ph<sub>2</sub>P), 9.36 (d, 1H,  $^2J_{\text{HP}} = 10$  Hz, NH).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  54.1 (s, OMe), 110.9 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1$  Hz, C<sup>4</sup>), 120.8 (s, C<sup>3</sup>), 121.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 104$  Hz, C<sup>8</sup>), 125.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4$  Hz, C<sup>1</sup>), 126.8 (s, C<sup>5</sup>), 127.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6$  Hz, C<sup>2</sup>), 129.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13$  Hz, C<sup>10</sup>), 133.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11$  Hz, C<sup>9</sup>), 134.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3$  Hz, C<sup>11</sup>), 152.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3$  Hz, C<sup>6</sup>).



**II-14** : rendement 75% (1.4 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  31.4.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.16 (dd, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, H<sup>3</sup>), 7.41-7.54 (m, 8H, Ph<sub>2</sub>P et H<sup>5</sup> et H<sup>6</sup>), 7.55-7.64 (m, 3H, Ph<sub>2</sub>P), 7.72-7.84 (m, 6H, Ph<sub>2</sub>P), 7.97 (dd, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, H<sup>1</sup>), 8.05 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, H<sup>2</sup>), 8.41 (dd, 1H,  $J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H<sup>7</sup>).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  120.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz, C<sup>7</sup>), 121.2 (C<sup>5</sup>), 121.5 (C<sup>3</sup>), 126.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 109$  Hz, C<sup>10</sup>), 128.2 (C<sup>6</sup>), 128.4 (C<sup>4</sup>), 129.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13$  Hz, C<sup>11</sup>),

132.5 (d,  $^3J_{CP}=11$  Hz, C<sup>12</sup>), 133.3 (d,  $^4J_{CP}=3$  Hz, C<sup>13</sup>), 136.7 (C<sup>2</sup>), 136.9 (d,  $^2J_{CP}=4$  Hz, C<sup>8</sup>), 137.2 (d,  $^3J_{CP}=2$  Hz, C<sup>9</sup>), 144.7 (C<sup>1</sup>).



**II-20** : rendement 83% (560 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  37.7.  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.77 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}}=6.7$  Hz, *i*Pr), 0.80 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}}=6.7$  Hz, *i*Pr), 1.27 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}}=6.7$  Hz, H<sup>6</sup>), 1.68-1.82 (m, 2H, H<sup>7</sup>), 2.67-2.87 (m, 2H, H<sup>5</sup>), 7.61-7.87 (m, 15H, Ph<sub>2</sub>P), 7.89-8.20 (m, 10H, Ph<sub>2</sub>P et 2NH), 9.02 (t, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=12.8$  Hz, H<sup>1</sup>).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  18.5 (*i*Pr), 19.4 (*i*Pr), 19.6 (C<sup>6</sup>), 35.2 (d,  $^3J_{CP}=6$  Hz, C<sup>7</sup>), 56.1 (s, C<sup>5</sup>), 120.1 (dd,  $^1J_{CP}=107$  Hz,  $^5J_{CP}=7$  Hz, C<sub>ipso-P</sub>), 125.3 (dd,  $^1J_{CP}=106$  Hz,  $^3J_{CP}=12$  Hz, C<sup>2</sup>), 130.1 (d,  $J_{CP}=12$  Hz), 130.9 (t,  $^3J_{CP}=13$  Hz, C<sup>4</sup>), 134.3 (d,  $J_{CP}=12$  Hz), 134.8, 138.5 (dd,  $^3J_{CP}=14$  Hz,  $^5J_{CP}=3$  Hz, C<sup>3</sup>), 139.0 (t,  $^2J_{CP}=10$  Hz, C<sup>1</sup>).

### II-2-2- Procédure générale de Lithiation et piégeage par une chlorophosphine :

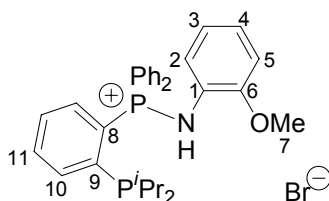
**II-3** : Une solution de *n*Butyllithium (290  $\mu\text{L}$ , 1.6M in hexane, 0.46 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une suspension de **II-1** (100mg, 0.23 mmol) dans de l'éther diéthylique (10mL) refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ . Après 15 min d'agitation à température ambiante, une solution jaune est obtenue et l'adduit lithié **II-3** caractérisé par RMN  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (Et<sub>2</sub>O)  $\delta$  23.1 ppm.

La chlorophosphine (0.23 mmol) est additionnée à une solution fraîchement préparé de **II-3** (0.23 mmol) dans l'éther diéthylique (10mL) refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ . La solution initialement jaune, se décolore et devient trouble. Après 1h d'agitation, le solvant est évaporé sous vide et le résidu dissous dans le dichlorométhane. La solution résultante est lavée une fois avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0.3N) et deux fois avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase aqueuse est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, séchée, filtrée et évaporée sous vide. Le résidu est lavé à l'éther diéthylique pour donner le produit attendu **II-5a** sous forme de solide blanc.

**II-5a**: rendement 85% (110 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -15.3 (d,  $^3J_{\text{PP}}=24$  Hz, P<sup>(III)</sup>), 36.8 (d,  $^3J_{\text{PP}}=24$  Hz, P<sup>(V)</sup>).  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.73 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=6.7$  Hz, *i*Pr), 0.78 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=6.7$  Hz, *i*Pr), 1.28 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=6.6$  Hz, Me), 1.81-1.98 (m, 1H, CH), 2.52-2.67 (m, 1H, CHN), 6.68-6.81 (m, 4H, PhP), 7.81-8.11 (m, 20H, PhP), 8.68-8.80 (m, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  18.5 (*i*Pr), 19.4 (d,  $^3J_{CP}=2$  Hz, Me), 20.1 (*i*Pr), 34.7 (d,  $^3J_{CP}=6$  Hz, CH), 56.8 (CHN), 123.2 (dd,  $^1J_{CP}=102$  Hz,  $^4J_{CP}=3$  Hz, C<sub>ipso-P</sub>), 123.5 (dd,  $^1J_{CP}=105$  Hz,  $^4J_{CP}=3$  Hz, C<sub>ipso-P</sub>), 128.4 (dd,  $J_{CP}=7$  Hz,  $J_{CP}=3$  Hz), 128.9 (d,  $J_{CP}=3$  Hz), 129.1 (d,  $J_{CP}=13$  Hz), 130.9 (d,  $J_{CP}=4$  Hz), 132.7 (dd,  $J_{CP}=19$  Hz,  $J_{CP}=6$  Hz, CH), 133.4 (dd,  $J_{CP}=4$  Hz,  $J_{CP}=11$  Hz), 133.6 (d,  $J_{CP}=4$  Hz), 134.1 (d,  $J_{CP}=4$  Hz), 134.5 (dd,  $J_{CP}=44$  Hz,  $J_{CP}=9$  Hz,

Cipso-P), 137.2 (dd,  $J_{CP} = J_{CP'} = 10$  Hz), 138.5 (d,  $J_{CP} = 13$  Hz), 140.8 (dd,  $J_{CP} = 14$  Hz,  $J_{CP} = 19$  Hz, Cipso-P). Anal. Calculées pour  $C_{35}H_{36}ClNP_2$ : C, 74.00; H, 6.39. Trouvées: C, 73.76 ; H, 6.42.

**II-5b**: rendement 81% (93 mg).  $^{31}P$  { $^1H$ } ( $CDCl_3$ )  $\delta$  -3.8 (d,  $^3J_{PP} = 20$  Hz,  $P^{(III)}$ ), 38.7 (d,  $^3J_{PP} = 20$  Hz,  $P^{(V)}$ ).  $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  0.24-0.38 (m, 6H, *i*PrP), 0.63 (d, 3H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz, *i*Pr), 0.70 (d, 3H,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz, *i*Pr), 0.74-0.89 (m, 6H, *i*PrP), 1.05 (d, 3H,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, Me), 1.24-1.36 (m, 1H, CHP), 1.60-1.83 (m, 2H, CHP and CH*i*Pr), 2.36-2.51 (m, 1H, CHN), 7.48-7.68 (m, 10H, PhP), 7.72-7.94 (m, 4H, PhP), 8.20-8.37 (m, 1H, NH).  $^{13}C$  { $^1H$ } ( $CDCl_3$ )  $\delta$  17.9 (*i*Pr), 19.1 (d,  $J_{CP} = 5$  Hz, Me), 19.3 (CHP), 19.5 (*i*Pr), 20.2 (CHP), 25.5 (d,  $^2J_{CP} = 11$  Hz, *i*PrP), 25.7 (d,  $^2J_{CP} = 11$  Hz, *i*PrP), 34.3 (d,  $^3J_{CP} = 6$  Hz, CH), 56.6 (b, CHN), 123.0 (dd,  $^1J_{CP} = 107$  Hz,  $^4J_{CP} = 2$  Hz, Cipso-P), 123.5 (dd,  $^1J_{CP} = 101$  Hz,  $^4J_{CP} = 2$  Hz, Cipso-P), 129.2 (d,  $J_{CP} = 13$  Hz), 129.4 (d,  $J_{CP} = 13$  Hz), 130.2 (d,  $J_{CP} = 13$  Hz), 133.6 (m), 134.1 (m), 134.6 (m), 135.6 (dd,  $J_{CP} = 12$  Hz,  $J_{CP} = 10$  Hz), 142.3 (dd,  $J_{CP} = 15$  Hz,  $J_{CP} = 20$  Hz, Cipso-P). Anal. Calculées pour  $C_{29}H_{40}ClNP_2$ : C, 69.66; H, 8.06. Trouvées: C, 69.42; H, 8.11.



**II-9** : rendement 72% (120 mg).  $^{31}P$  { $^1H$ } ( $CDCl_3$ )  $\delta$  -0.1 (d,  $^3J_{PP} = 12$  Hz,  $P^{(III)}$ ), 40.1 (d,  $^3J_{PP} = 12$  Hz,  $P^{(V)}$ ).  $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  0.58 (dd, 6H,  $^3J_{HP} = 14.6$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz, *i*Pr), 0.95 (dd, 6H,  $^3J_{HP} = 14.6$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz, *i*Pr), 1.92 (dh, 2H,  $^2J_{HP} = 7.0$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz, CHP), 3.57 (s, 3H, OMe), 6.53-6.60 (m, 2H, H<sup>2</sup> et H<sup>5</sup>), 6.68-6.75 (m, 1H, H<sup>4</sup>), 6.89-6.98 (m, 1H, H<sup>3</sup>), 7.43-7.89 (m, 14H, Ph<sub>2</sub>P), 8.23 (dd,  $^2J_{HP} = ^5J_{HP} = 7.0$  Hz, NH).  $^{13}C$  { $^1H$ } ( $CDCl_3$ )  $\delta$  19.3 (d,  $^2J_{CP} = 15$  Hz, *i*Pr), 20.2 (d,  $^2J_{CP} = 12$  Hz, *i*Pr), 25.4 (d,  $^1J_{CP} = 8$  Hz, *i*Pr), 55.0 (s, C<sup>7</sup>), 111.0 (s, C<sup>4</sup>), 120.6 (s, C<sup>5</sup>), 121.3 (d,  $^1J_{CP} = 103$  Hz, Cipso-P), 123.1 (d,  $^3J_{CP} = 4$  Hz, C<sup>2</sup>), 125.8 (s, C<sup>3</sup>), 126.3 (dd,  $J_{CP} = J_{CP'} = 2$  Hz, C<sup>1</sup>), 129.7 (d,  $J_{CP} = 13$  Hz), 130.6 (d,  $J_{CP} = 14$  Hz), 130.7 (d,  $^1J_{CP} = 70$  Hz, C<sup>8</sup>), 133.7 (dd,  $J_{CP} = 11$  Hz,  $J_{CP} = 2$  Hz), 134.4 (d,  $J_{CP} = 3$  Hz), 134.8 (d,  $J_{CP} = 3$  Hz), 135.4, 135.5, 142.3 (dd,  $J_{CP} = J_{CP'} = 17$  Hz, C<sup>9</sup>), 151.0 (d,  $J_{CP} = 6$  Hz, C<sup>6</sup>).

### II-2-3- Lithiation de II-10 et piégeage par la diphényl chlorophosphine :

**II-11** : Une solution de *n*Butyllithium (970  $\mu$ L, 1.6M in hexane, 1.5 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une suspension de **II-10** (310 mg, 0.39 mmol) dans de l'éther diéthylique (30mL) refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ . Après 15 min d'agitation à température ambiante, une solution jaune est obtenue et l'adduit lithié **II-11** caractérisé par RMN  $^{31}P$  { $^1H$ } ( $Et_2O$ )  $\delta$  18.8 ppm.

La diphénylchlorophosphine (140  $\mu$ L, 0.76 mmol) est additionnée à une solution fraîchement préparé de **II-11** (0.39 mmol) dans l'éther diéthylique (30mL) refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ . La solution initialement jaune, se décolore et devient trouble.

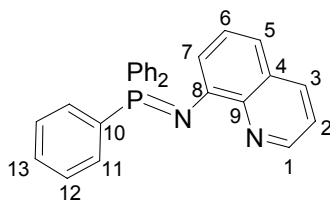
**II-12** :  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{Et}_2\text{O}$ )  $\delta$  -14.1 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 15$  Hz,  $\text{P}^{(\text{III})}$ ), -4.1 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 15$  Hz,  $\text{P}^{(\text{V})}$ ).

Après 1h d'agitation, le solvant est évaporé sous vide et le résidu de **II-12** dissous dans le dichlorométhane. La solution résultante est lavée une fois avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0.3N) et deux fois avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase aqueuse est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, séchée, filtrée et évaporée sous vide. Le résidu est lavé à l'éther diéthylique pour donner le produit attendu **II-13** sous forme de solide blanc.

**II-13** : rendement 70% (294 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -16.3 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 29$  Hz,  $\text{P}^{(\text{III})}$ ), 37.6 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 29$  Hz,  $\text{P}^{(\text{V})}$ ).  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.64-0.93 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.23-1.37 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.69 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.25-3.40 (m, 2H,  $\text{CHN}$ ), 6.46-6.77 (m, 8H, PhP), 6.99-8.20 (m, 40H, PhP), 8.70-8.91 (m, 2H, NH).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  24.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.6 ( $\text{CH}_2$ ), 58.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 120.3 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 104$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ), 124.0 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 108$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 3$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ), 128.3 (dd,  $J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 4$  Hz), 128.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 7$  Hz), 129.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 14$  Hz), 129.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz), 131.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 132.8 (dd,  $J_{\text{CP}} = 19$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 7$  Hz), 133.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 134.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 134.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ), 137.6 (dd,  $J_{\text{CP}} = J_{\text{CP}'} = 10$  Hz), 138.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 140.6 (dd,  $J_{\text{CP}} = 19$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 14$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4$ : C, 73.67; H, 5.62. Trouvées: C, 73.52; H, 5.69.

#### II-2-4- Synthèse de l'iminophosphorane II-15 :

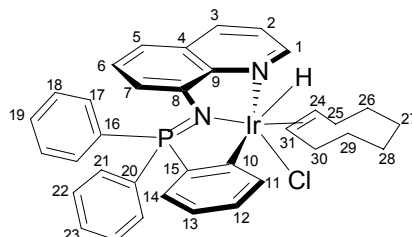
Le THF (3 mL) est ajouté à un mélange du sel d'aminophosphonium **II-14** (100 mg, 0.206 mmol, 1 équiv.) et de KHMDS (41 mg, 0.206 mmol, 1 équiv.). Après 5 min, la solution jaune obtenue est contrôlée par RMN  $^{31}\text{P}$  pour vérifier l'avancement de la réaction. Le solvant est évaporé et du dichlorométhane (2mL) est ajouté au résidu sec. La suspension obtenue est filtrée sur célite puis le solvant évaporé. Le solide est lavé plusieurs fois à l'hexane. Le produit attendu est isolé sous forme de solide jaune.



**II-15** : rendement 99% (82 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  5.7.  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.02-7.09 (m, 2H), 7.27-7.49 (m, 11H), 7.75-7.86 (m, 6H), 7.92-7.94 (m, 1H), 8.06-8.08 (m, 1H,  $\text{H}^1$ ).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  115.3, 120.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 25$  Hz), 121.0, 128.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 130.1 ( $\text{C}^4$ ), 131.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 132.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 9$  Hz), 135.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 103$  Hz,  $\text{C}^{10}$ ), 136.0, 142.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $\text{C}^8$  ou  $\text{C}^9$ ), 145.1 ( $\text{C}^1$ ), 150.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $\text{C}^8$  ou  $\text{C}^9$ ).

#### II-2-5- Synthèse du complexe hydrure d'iridium II-19:

Le dichlorométhane (2 mL) est ajouté à un mélange de l'imino-phosphorane **II-15** (66 mg, 0.15 mmol, 1 équiv.) et du précurseur  $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$  (54 mg, 0.07 mmol, 0.5 équiv.). Après 5 min, la solution orange obtenue est contrôlée par RMN  $^{31}\text{P}$  pour vérifier l'avancement de la réaction. Le brut est alors concentré sous vide et de l'hexane est ajouté pour précipiter le complexe désiré sous forme de solide orange. Ce dernier est isolé par filtration, lavé de nouveau à l'hexane et séché sous vide.

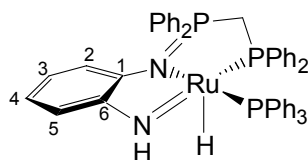


**II-19 :**  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  34.2.  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -13.58 (s, 1H, hydrure), 0.34-0.54 (m, 1H, protons aliphatiques COD), 0.70-0.88 (m, 1H, protons aliphatiques COD), 0.93-1.18 (m, 4H, protons aliphatiques COD), 1.22-1.41 (m, 1H, protons aliphatiques COD), 1.43-1.56 (m, 2H, protons aliphatiques COD), 1.70-1.85 (m, 2H, protons aliphatiques COD), 2.51-2.65 (m, 1H, protons vinyliques COD), 2.66-2.80 (m, 2H, protons aliphatiques COD), 3.86-4.00 (m, 1H, protons vinyliques COD), 6.81-7.00 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.03-7.16 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.19-7.31 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.35-7.43 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.46-7.75 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.96-8.18 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.63 (dd, 1H,  $J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz,  $\text{H}^1$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  24.8 ( $\text{CH}_2$  COD), 26.7 ( $\text{CH}_2$  COD), 30.2 ( $\text{CH}_2$  COD), 32.6 ( $\text{CH}_2$  COD), 32.9 ( $\text{CH}_2$  COD), 54.5 (CH vinyliques COD), 58.4 (CH vinyliques COD), 117.5, 118.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 7$  Hz), 122.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 16$  Hz), 122.4 ( $\text{C}^2$ ), 127.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 136$  Hz,  $\text{C}^{16}$  ou  $\text{C}^{20}$ ), 128.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 129.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 9$  Hz), 129.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 8$  Hz), 130.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 114$  Hz,  $\text{C}^{16}$  ou  $\text{C}^{20}$ ), 131.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 8$  Hz), 131.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 132.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 133.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 133.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 133.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 135.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz), 137.3, 142.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 142.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 139$  Hz,  $\text{C}^{15}$ ), 148.6, 149.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 16$  Hz,  $\text{C}^8$  ou  $\text{C}^{10}$ ), 150.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15$  Hz,  $\text{C}^8$  ou  $\text{C}^{10}$ ), 152.4 ( $\text{C}^1$ ).

## II-3- Chapitre 3

### II-3-1- Synthèse du complexe hydruro-amido de ruthénium III-3:

L'isopropanol (5 mL) est ajouté au mélange du complexe **I-19** (100 mg, 0.11 mmol) et de  $t\text{BuOK}$  (25 mg, 0.22 mmol) dans un schlenk sous argon. La suspension marron est chauffée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes. Après dissolution des réactifs, la solution devient immédiatement rouge et un précipité rouge se forme. Ce dernier est isolé par filtration sous atmosphère inerte, lavé à l'isopropanol puis à l'hexane pour fournir le complexe **III-3** sous forme de solide rouge extrêmement sensible à l'air.



**III-3** : rendement 60% (57 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (THF- $d^8$ )  $\delta$  29.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 0$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 26$  Hz, P=N), 57.9 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = ^3J_{\text{PP}} = 26$  Hz, PPh<sub>3</sub>), 74.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 36$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 0$  Hz, PPh<sub>2</sub>).  $^1\text{H}$  (THF- $d^8$ )  $\delta$  -22.91 (dd,  $^2J_{\text{HP}} = 41.5$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = 31.2$  Hz, 1H, Ru-H hydrido), 3.87 (m, ABXY, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 14.3$  Hz, PCH<sub>2</sub>P), 4.19 (m, ABXY, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 14.3$  Hz, PCH<sub>2</sub>P), 5.56 (br s, 1H, NH), 5.71-5.82 (m, 1H, CH<sup>5</sup>), 6.14 (vd,  $\Sigma J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, CH<sup>2</sup> or <sup>3</sup>), 6.24-6.33 (m, 1H, CH<sup>2</sup> or <sup>3</sup>), 6.37-6.45 (m, 1H, CH<sup>4</sup>), 6.75-7.56 (m, 35H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (THF- $d^8$ )  $\delta$  48.4 (b, AXY, PCH<sub>2</sub>P), 111.3 (s, C<sub>5</sub>), 115.2 (s, C<sub>4</sub>), 117.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 9$  Hz, C<sub>2</sub> or <sub>3</sub>), 118.9 (s, C<sub>2</sub> or <sub>3</sub>), 126.0, 127.6, 128.0, 128.5, 128.7, 129.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 129.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 132.8, 132.9, 133.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 133.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 134.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz), 134.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz), 139.0 (b, C<sub>6</sub>), 141.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 37$  Hz, C<sup>IV</sup>-P), 148.8 (b, C<sup>IV</sup>-P), 161.0 (s, C<sub>1</sub>).

### II-3-2- Procédure générale pour la catalyse de couplage croisé de Suzuki-Miyaura:

Le toluène (2mL) est ajouté à un mélange du complexe de nickel **I-12a** (22 mg, 0.03 mmol, 0.03 équiv.), d'acide phénylboronique (158 mg, 1.3 mmol, 1.3 équiv.) et de phosphate de potassium hydrate (599 mg, 2.6 mmol, 2.6 équiv.). La suspension initialement bleue se décolore assez rapidement. Le chloroarène (1 mmol, 1 équiv.) est additionné sous atmosphère inerte et le mélange résultant est mis à chauffer à 80°C. Même après chauffage prolongé, la base reste insoluble. Le suivi de la réaction est mené par chromatographie en phase gazeuse après 2h, 4h et 24h de chauffage.

### II-3-3- Procédure générale pour la catalyse de transfert d'hydruure sur cétone:

L'acétophénone (1.17 mL, 10 mmol) est ajouté via une micro- seringue à une suspension de base (1.5 mol% or 10 mol%) et de complexe de ruthénium (46 mg, 0.5 mol%) dans l'isopropanol (10 mL) sous azote. Le mélange résultant est chauffé sous agitation à 80°C. L'avancement de la réaction est suivi par RMN  $^1\text{H}$  après 2h, 4h et 24h.

## II-4- Chapitre 4

### II-4-1- Procédure générale de synthèse des sels d'aminophosphonium et dérivés bisiminophosphoranes :

#### Sels d'aminophosphonium :

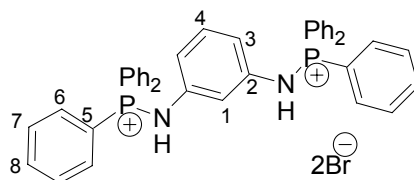
La brome (977 $\mu\text{L}$ , 0.019 mol) est ajouté goutte à goutte à une solution de triphénylphosphine (5.00 g, 0.019 mol) dans le dichlorométhane refroidi à -78°C. Après 30 min, la diamine (1.03 g, 9.51 mmol) et la triéthylamine (530  $\mu\text{L}$ , 3.8 mmol) sont additionnées à la suspension de sel de bromophosphonium. La solution rouge obtenue après retour à température ambiante est lavée deux fois à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et



éaporée sous vide. Le résidu est repris dans le THF et le sel d'ortho-bis(aminophosphonium) **IV-4'** est obtenu sous forme de solide blanc.

**IV-4'** : rendement 84% (6.3 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  44.7 ppm.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.90 (s, 4H, CH diaminobenzène), 7.51-7.65 (m, 12H, PPh), 7.66-7.80 (m, 18H, PPh).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  120.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 102$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ ), 123.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 7$  Hz, CHN), 128.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 129.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz), 131.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 133.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz), 134.6 (b,  $\text{C}_{\text{ipso-N}}$ ), 134.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz).

**IV-5'** : rendement 80% (5.4 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  22.6.  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  6.43-6.65 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{amine}}$ ), 7.52-7.90 (m, 30H, HPhP).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  118.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 6$  Hz, CH amine), 121 (s, CH amine), 125.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 102$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso P}}$ ), 130.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz, CHPPh), 133.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz, CHPPh), 134.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, CHPPh), 137.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 15$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso N}}$ ).

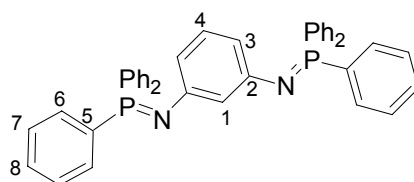


**IV-6'** : rendement 93% (7.0 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  33.3.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.72-6.77 (m, 3H,  $\text{H}_{3,4}$  et s), 6.86-6.91 (m, 1H,  $\text{H}_1$ ), 7.46-7.47 (m, 12H, PhP), 7.62-7.77 (m, 18H, PhH).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140.1 ( $\text{C}_2$ ), 135.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz, CPhP), 134.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz, CPhP), 130.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz,  $\text{C}_3$  ou 4), 118.9 ( $\text{C}_2$  ou 3), 121.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 102$  Hz,  $\text{C}_5$ ), 120.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 7$  Hz,  $\text{C}_3$  ou 4), 119.0 (t,  $\text{C}_1$ ,  $J_{\text{CP}} = 14$  Hz).

### Iminophosphoranes

A une suspension de sel d'aminophosphonium **IV-5'** (500 mg, 1 équiv.) dans le THF (15 mL) est ajoutée goutte à goutte le butyllithium (396  $\mu\text{L}$ , 1 équiv.). Le bain est retiré et après retour à température ambiante, la solution est jaune tout soluble. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu extrait au dichlorométhane. Le filtrat est concentré sous vide pour donner l'imino-phosphorane désiré **IV-5** sous la forme d'un solide jaune.

**IV-5** : rendement 97% (430 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  -2.2.  $^1\text{H}$  ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  6.18-6.26 (m, 2H), 6.47-6.55 (m, 2H), 7.37-7.47 (m, 12H), 7.49-7.58 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{para PhP}}$ ), 7.79-7.92 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  117.6 (s, CH amine), 123.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 13$  Hz), 128.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz), 130.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$  Hz), 133.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 134.6 (d,  $\text{C}^{\text{IV}}$ ).



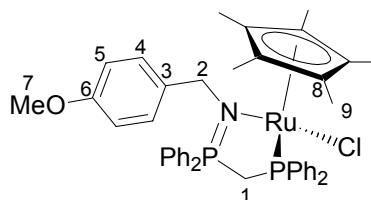
**IV-6** : rendement 90% (350 mg).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  -5.2.  $^1\text{H}$  ( $\text{THF-d}_8$ )  $\delta$  6.05-6.12 (m, 2H,  $\text{H}_3$ ), 6.25-6.30 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6.45-6.55 (m, 1H,  $\text{H}_1$ ), 7.27-7.51 (m, 18H, PhP), 7.58-7.70 (m, 12H, PhP).



$^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ )  $\delta$  151.7 (m,  $\text{C}^{\text{IV}}$ ,  $\text{C}_2$ ), 133.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz, PhP), 133.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 98$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}$ ,  $\text{C}_5$ ), 132.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 9$  Hz), 131.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 7$  Hz), 128.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 12$  Hz,  $\text{C}_3$  ou 4), 119.2 (t,  $J_{\text{CP}} = 32$  Hz), 114.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 19$  Hz).

#### II-4-1- Synthèse du complexe de ruthénium IV-13 :

Le précurseur  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$  (76 mg, 0.04 mmol) est additionné à une solution de **I-4a** (0.28 mmol) fraîchement préparé dans 5 mL de THF. La solution initialement incolore devient rouge immédiatement après l'addition du précurseur métallique. Après 30 minutes, le solvant est retiré à la pompe et le résidu dissous dans le toluène. La solution rouge trouble résultante est filtrée sur célite et le filtrat concentré sous vide. Le résidu est lavé à l'hexane puis séché sous vide.



**IV-13** : rendement 87% (192 mg).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ )  $\delta$  45.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 33$  Hz,  $\text{P}^{\text{III}}$ ), 51.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 33$  Hz,  $\text{P}^{\text{V}}$ ).  $^1\text{H}$  (THF- $d_8$ )  $\delta$  1.39 (s, 15H,  $\text{H}^9$ ), 3.62 (s, 3H,  $\text{H}^7$ ), 4.60 (d, 2H,  $^3J_{\text{HP}} = 25.5$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 6.50 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $\text{H}^5$ ), 9.96-8.37 (m, 25H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ )  $\delta$  9.3 ( $\text{C}^9$ ), 36.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 84$  Hz,  $\text{C}^1$ ), 53.7 ( $\text{C}^7$ ), 55.4 ( $\text{C}^2$ ), 79.9 ( $\text{C}^8$ ), 111.8 ( $\text{C}^4$ ), 129.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 9$  Hz), 127.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$  Hz), 128.4 ( $\text{C}^5$ ), 130.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 2$  Hz), 132.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 10$  Hz), 135.4 ( $\text{C}^3$ ), 157.3 ( $\text{C}^6$ ).

## II-5- Chapitre 5

#### II-5-1- Procédure générale de synthèse des dications bis aminophosphoniums V-2:

Préparation de  $\text{DPPMBr}_2$  **V-1**: Le brome (267  $\mu\text{L}$ , 5.22 mmol) est additionné goutte à goutte à une solution de dppm (1.0 g, 2.61 mmol) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) à  $-78^\circ\text{C}$ . Après avoir retiré le bain froid, la suspension obtenue est conservée sous atmosphère inerte pas plus de quelques heures. Le bromophosphonium n'est pas isolé mais utilisé tel quel après vérification de sa pureté par RMN.  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  48 (s).

#### Méthode 1:

La *n*-tributylamine  $\text{Bu}_3\text{N}$  (1.24 mL, 5.22 mmol) et l'amine primaire (5.22 mmol) sont additionnées à une suspension de  $\text{DPPMBr}_2$  à  $-78^\circ\text{C}$ . A la fin de l'addition, le solide en suspension se solubilise entièrement. La solution est agitée 2h à température ambiante avant d'évaporer le solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sous vide. Le résidu est lavé au THF (2x20 mL) et le sel **V-2** est obtenu après séchage sous forme de solide blanc.

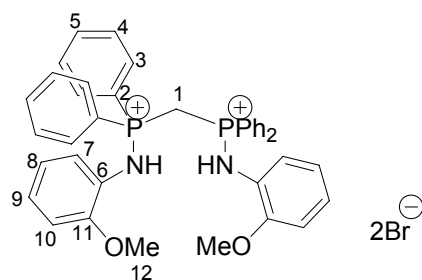
**V-2a** : rendement 68% (2.13 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  33.7.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.94 (12H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, Me), 3.02 (2H, br s, NCH), 6.41 (2H, t,  $^2J_{\text{HP}} = 16.0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 6.86 (2H, dd,  $^2J_{\text{HP}} = 10.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, NH), 7.57 (8H, dd,  $^3J_{\text{HP}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *o*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 7.70 (4H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *p*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 7.96 (8H, dd,  $^4J_{\text{HP}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *m*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  21.0 (t,  $^1J_{\text{CP}} = 63.0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 22.3 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, Me), 45.3 (br s, NCH), 118.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 104.0$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}$  ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 127.8 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 7.0$  Hz, *o*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 131.9 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz, *m*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 133.3 (s, *p*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2$ : C, 56.38 ; H, 5.80 ; N, 4.24. Trouvées : C, 56.11 ; H, 6.02 ; N, 4.16.

**V-2b**: rendement 61% (1.10 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  35.2.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.60 (6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{NCHMe}$ ), 0.64 (6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.74 (6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.34 (2H, hept d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 3.0$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.66 (2H, qd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 4.0$  Hz, NCH), 6.75 (2H, br s, NH), 6.85 (2H, t,  $^2J_{\text{HP}} = 16.5$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 7.54 (8H, dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 14.0$  Hz, *o*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 7.72 (2H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *p*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 7.73 (2H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *p*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 7.91 (8H, dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 13.0$  Hz, *m*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  15.3 (s,  $\text{NCHMe}$ ), 16.6 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 20.2 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 22.5 (t,  $^1J_{\text{CP}} = 62.0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 34.8 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 4.5$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 55.8 (br s, NCH), 117.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 109.0$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}$  ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 123.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 98.0$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}$  ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 129.5 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 7.0$  Hz, *m*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 129.9 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 7.0$  Hz, *o*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 133.2 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz, *m*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 134.9 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz, *m*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 135.1 (s, *p*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 135.4 (s, *p*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2$ : C, 58.67 ; H, 6.47 ; N, 3.91. Trouvées : C, 58.83 ; H, 6.62 ; N, 4.05.

### Méthode 2:

L'aniline (843  $\mu\text{L}$ , 10.4 mmol) est additionnée à solution de  $\text{DPPMBr}_2$  refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ . Le précipité disparaît dès la fin de l'addition de l'amine. Le mélange réactionnel obtenu est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2h. Le solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est alors évaporé sous vide et le résidu est lavé avec de THF (2x20 mL). **V-2c** est obtenu sous forme de solide blanc après séchage sous vide.

**V-2c**. rendement 68% (2.59 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  29.7.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.67 (2H, t,  $^2J_{\text{HP}} = 15.5$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 6.85 (4H, v t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *m*-H (NPh)), 6.89 (2H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *p*-H (NPh)), 7.01 (4H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *o*-H (NPh)), 7.53 (8H, br s, *o*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 7.66 (4H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *p*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 8.18 (8H, dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 11.5$  Hz *m*-H (Ph)), NH non observé.  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  23.8 (t,  $^1J_{\text{CP}} = 59.0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 118.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 103.5$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}$  ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 119.8 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 4.0$  Hz, *o*-CH (NPh)), 123.7 (s, *p*-CH (NPh)), 129.4 (s, *m*-CH (NPh)), 130.0 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 7.0$  Hz, *o*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 133.8 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 6.1$  Hz, *m*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 135.5 (s, *p*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 118.4 (s,  $\text{C}^{\text{IV}}$  NPh). Anal. Calculées pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2$ : C, 61.01 ; H, 4.70 ; N, 3.85. Trouvées : C, 61.17 ; H, 4.63 ; N, 3.98.



**V-2d.** rendement 76% (3.1 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  34.9.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.10 (s, 6H, OMe), 5.75 (t, 2H,  $^2J_{\text{HP}} = 14.1$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 6.30 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $\text{H}^{10}$ ), 6.80-6.89 (m, 4H,  $\text{H}^8$  et  $\text{H}^9$ ), 7.35-7.52 (m, 12H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.55 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $\text{H}^7$ ), 8.20-8.33 (m, 8H,  $\text{PPh}_2$ ), 9.53 (d, 2H,  $^2J_{\text{HP}} = 10.0$  Hz, NH).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  30.3 (t,  $^1J_{\text{CP}} = 61$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 54.2 ( $\text{C}^{12}$ ), 110.9 ( $\text{C}^{10}$ ), 121.6 ( $\text{C}^8$  ou  $\text{C}^9$ ), 122.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 109$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 124.3 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 125.5 ( $\text{C}^8$  ou  $\text{C}^9$ ), 125.6 ( $\text{C}^6$ ), 129.3 (t,  $J_{\text{CP}} = 7$  Hz,  $\text{C}^4$ ), 132.0 (t,  $J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $\text{C}^3$ ), 134.0 ( $\text{C}^5$ ), 148.4 ( $\text{C}^{11}$ ).

### II-5-2- Procédure générale de synthèse des monocations V-3:

#### Méthode 1:

La *n*tributylamine  $\text{Bu}_3\text{N}$  (108  $\mu\text{L}$ , 0.46 mmol) est ajoutée à une solution de sel bis aminophosphonium **V-2** (0.152 mmol) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL) refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ . Après avoir retiré le bain froid, le mélange réactionnel est laissé à température ambiante 30 min. Le solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est évaporé sous vide et le résidu lavé à l'éther diéthylique (2x10 mL). Le monocation **V-3** est isolé sous forme de solide blanc après séchage prolongé sous vide.

**V-3a.** rendement 67% (0.059 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  30.6 (s, P).  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.00 (12H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, Me), 1.94 (1H, t,  $^2J_{\text{HP}} = 4.0$  Hz,  $\text{PCHP}$ ), 2.94 (2H, br s, NCH), 5.44 (2H, br s, NH), 7.23 (8H, v t,  $^4J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *m*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 7.37 (4H, t,  $^4J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *p*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 7.47 (8H, dd,  $^3J_{\text{HP}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *o*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.9 (t,  $^1J_{\text{CP}} = 138.0$  Hz,  $\text{PCHP}$ ), 24.7 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, Me), 45.4 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, NCH), 128.5 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz, *m*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 131.8 (s, *p*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 132.3 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz, *o*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )),  $\text{C}^{\text{IV}}$  de  $\text{Ph}_2\text{P}$  non observé. Anal. Calculées pour  $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{BrN}_2\text{P}_2$ : C, 64.25 ; H, 6.44 ; N, 4.83. Trouvées : C, 64.43 ; H, 6.28 ; N, 5.02.

**V-3b.** rendement 78% (0.075 g).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  31.7 (s, P).  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.69 (6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{NCHMe}$ ), 0.85 (6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.94 (6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.55 (2H, qd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 5.0$  Hz,  $\text{NCHMe}$ ), 2.11 (1H, t,  $^2J_{\text{HP}} = 6.0$  Hz,  $\text{PCHP}$ ), 2.68 (2H, br s,  $\text{CHMe}_2$ ), 5.35 (2H, br d,  $^2J_{\text{HP}} = 10.0$  Hz, NH), 7.31 (8H, v t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *m*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 7.44 (4H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, *p*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 7.53 (8H, dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 8.5$  Hz, *o*-H ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.8 (t,  $^1J_{\text{CP}} = 141.0$  Hz,  $\text{PCHP}$ ), 17.4 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 20.1 (s,  $\text{NCHMe}$ ), 34.4 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, NCH), 54.3 (br s, t,  $^3J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 128.5 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz, *m*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 131.8 (s, *p*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 131.9 (s, *p*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 132.4 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz, *o*-CH ( $\text{Ph}_2\text{P}$ )), 132.7 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz, *o*-CH

(Ph<sub>2</sub>P)), C<sup>IV</sup> de Ph<sub>2</sub>P non observé. Anal. Calculées pour C<sub>35</sub>H<sub>45</sub>BrN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C, 66.14; H, 7.14 ; N , 4.41. Trouvées : C, 66.06 ; H, 7.22 ; N , 4.33.

### Méthode 2: R=Ph

Le MeLi (234 µL, 0.375 mmol) est additionné à une suspension de bis aminophosphonium **V-2c** (0.273 g, 0.375 mmol) dans le THF (5 mL) at -78°C. Le bain est retiré puis la solution résultante est laissée 1h à température ambiante. La solution est concentrée sous vide pour permettre la précipitation du monocation **V-3c**. Celui-ci est isolé par filtration de la suspension obtenue puis lavé à l'éther diéthylique.

**V-3c**. rendement 73% (0.177 g). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) δ 26.6 (s, P). <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ 2.09 (1H, t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 4.0 Hz, PCHP), 6.70 (2H, br t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, *m*-H (NPh)), 6.93 (4H, br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, *o*-H (NPh)), 6.98 (4H, br t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, *m*-H (NPh)), 7.27 (8H, dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2.0 Hz, *m*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 7.42 (4H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 7.68 (8H, dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.0 Hz, *o*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 8.89 (2H, br s, NH). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) δ 14.9 (t, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 128.0 Hz, PCHP), 115.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 42.0 Hz, C<sup>IV</sup> - (NPh)), 120.0 (t, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.5 Hz, *o*-CH (NPh)), 121.7 (s, *p*-CH (NPh)), 126.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 114.0 Hz, C<sup>IV</sup> - (Ph<sub>2</sub>P)), 128.5 (s, *m*-CH (NPh)), 128.8 (t, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, *m*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 132.4 (t, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.5 Hz, *m*-CH (NPh)), 132.5 (t, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.5 Hz, *o*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 141.0 (s, *p*-CH (Ph<sub>2</sub>P)). Anal. Calculées pour C<sub>37</sub>H<sub>33</sub>BrN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C, 68.63 ; H, 5.14 ; N , 4.33. Trouvées : C, 68.55 ; H, 5.01 ; N , 4.11.

### II-5-3- Procédure générale de synthèse des bis(iminophosphoranyl)méthanes **V-4**:

Le MeLi (300 µL, 0.48 mmol) est additionné à une suspension de bis aminophosphonium **V-2** (0.24 mmol) dans le THF (5 mL) à -78°C. Le bain est retiré puis la solution résultante est laissée à température ambiante pour une nuit. Le solvant est évaporé sous vide et, le THF-d<sup>8</sup> est ajouté pour permettre de mener les caractérisations de l'imino-phosphorane **V-4**.

**V-4a**. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (THF-d<sup>8</sup>) δ 27.1 (s, P). <sup>1</sup>H (THF-d<sup>8</sup>) δ 0.82 (1H, br s, PCHP), 0.96 (12H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, Me), 3.19 (2H, br s, NCH), 6.99 (1H, br s, NH), 7.32 (12H, br s, *o*-H and *p*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 7.67 (8H, br s, *m*-H (Ph<sub>2</sub>P)). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (THF-d<sup>8</sup>) δ 9.2 (v s, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> non mesurable, PCHP), 27.1 (br s, Me), 45.2 (br s, NCH), 128.0 (br s, *o*-CH Ph<sub>2</sub>P), 130.1 (s, *p*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 132.1 (br s, *m*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), CH de PCHP et C<sup>IV</sup> de Ph<sub>2</sub>P non observé.

**V-4b**. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (THF-d<sup>8</sup>) δ 26.8 (s, P). <sup>1</sup>H (THF-d<sup>8</sup>) δ 0.73 (6H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 0.79 (6H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 0.81 (6H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, NCHMe), 1.01 (1H, t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 4.0 Hz, PCHP), 1.51 (2H, hept d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2.5 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 2.98 (2H, br q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, NCH), 6.12 (1H, br s, NH), 7.31-7.40 (12H, m, *o*-H, *p*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 7.73 (8H, td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.0 Hz, *m*-H (Ph<sub>2</sub>P)). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (THF-d<sup>8</sup>) δ 10.1 (t, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 134.0 Hz, PCHP), 17.2 (br s, CHMe<sub>2</sub>), 19.3 (br s, NCHMe), 35.3 (t, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.5 Hz, NCHMe), 53.9 (t, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 127.3 (t, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.0 Hz, *o*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 127.5 (t, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.0 Hz, *o*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 129.6 (br s, *p*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 131.8 (t, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.5

Hz, *m*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 131.9 (t,  $^3J_{CP}$  = 2.5 Hz, *m*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 137.9 (dd,  $^1J_{CP}$  = 96.0 Hz,  $^3J_{CP}$  = 1.5 Hz, C<sup>IV</sup>-(Ph<sub>2</sub>P)).

**V-4c.**  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  -2.8 (s, P).  $^1\text{H}$  (THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  4.12 (2H, t,  $^2J_{HP}$  = 14.0 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 6.58 (6H, v d,  $^3J_{HH}$  = 8.0 Hz, *o*-H and *p*-H (NPh)), 6.88 (4H,  $^3J_{HH}$  = 8.0 Hz, *m*-H (NPh)), 7.39 (8H, b t,  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz, *m*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 7.49 (4H, t,  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz, *p*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 7.91 (8H, dd,  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz,  $^3J_{HP}$  = 11.0 Hz, *o*-H (Ph<sub>2</sub>P)).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  29.2 (t,  $^1J_{CP}$  = 61.5 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 116.2 (s, *p*-CH (NPh)), 122.9 (t,  $^2J_{CP}$  = 3.5 Hz, *o*-CH (NPh)), 127.7 (s, *m*-CH (NPh)), 128.0 (t,  $^2J_{CP}$  = 6.0 Hz, *o*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 126.4 (d,  $^1J_{CP}$  = 114.0 Hz, C<sup>IV</sup>-(Ph<sub>2</sub>P)), 132.1 (t,  $^2J_{CP}$  = 5.0 Hz, *m*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 132.0 (v s, C<sup>IV</sup>-(Ph<sub>2</sub>P)), 151.0 (b s, C<sup>IV</sup>-(NPh)).

#### II-5-4- Procédure générale de synthèse des bis(iminophosphoranyl)méthanures V-5:

Le MeLi (350  $\mu\text{L}$ , 0.56 mmol) est additionné à une suspension de bis aminophosphonium **V-2** (0.19 mmol) dans le THF (5 mL) at  $-78^\circ\text{C}$ . Le bain est retiré puis la solution résultante est laissée à température ambiante 3h. Le solvant est évaporé sous vide et, le THF-*d*<sup>8</sup> est ajouté pour permettre de mener les caractérisations du monoanion **V-5**.

**V-5a.**  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  21.2 (s, P).  $^1\text{H}$  (THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  0.86 (1H, t,  $^2J_{HP}$  = 3.0 Hz, PCHP), 1.05 (12H, d,  $^3J_{HH}$  = 6.0 Hz, Me), 3.18 (2H, hept d,  $^3J_{HH}$  = 6.0 Hz,  $^3J_{HP}$  = 19.5 Hz, NCHMe<sub>2</sub>), 7.26 (8H, t,  $^3J_{HH}$  = 7.5 Hz,  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz, *o*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 7.34 (4H, t,  $^3J_{HH}$  = 7.5 Hz, *p*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 7.59 (8H, t, *m*-H (Ph<sub>2</sub>P)).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  17.9 (t,  $^1J_{CP}$  = 143.5 Hz, PCHP), 28.8 (t,  $^3J_{CP}$  = 6.0 Hz, Me), 46.1 (t,  $^2J_{CP}$  = 3.0 Hz, NCHMe<sub>2</sub>), 127.5 (t,  $^2J_{CP}$  = 5.0 Hz, *o*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 129.0 (s, *p*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 131.9 (t,  $^3J_{CP}$  = 4.5 Hz, *m*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 140.6 (dd,  $^1J_{CP}$  = 85.0 Hz,  $^3J_{CP}$  = 1.5 Hz, C<sup>IV</sup>-Ph<sub>2</sub>P).

**V-5b.**  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  20.5 (s, P).  $^1\text{H}$  (THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  0.76 (t, 6H,  $^4J_{HH}$  = 7.0 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 0.84 (6H,  $^4J_{HH}$  = 6.5 Hz, NCHMe), 0.89 (6H,  $^4J_{HH}$  = 7.0 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 1.48 (2H, hept d,  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz,  $^4J_{HP}$  = 4.0 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 2.90 (2H, qd,  $^3J_{HH}$  = 6.5 Hz,  $^3J_{HP}$  = 16.0 Hz, NCHMe), 7.21 (8H, t,  $^3J_{HH}$  = 6.5 Hz, *m*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 7.28 (4H, t,  $^3J_{HH}$  = 6.5 Hz, *p*-H (Ph<sub>2</sub>P)), 7.52 (8H, dt,  $^3J_{HH}$  = 6.5 Hz,  $^3J_{HP}$  = 14.0 Hz, *o*-H (Ph<sub>2</sub>P)).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  16.5 (s, CHMe<sub>2</sub>), 16.3 (t,  $^1J_{CP}$  = 65.5 Hz, PCHP), 19.5 (t,  $^2J_{CP}$  = 5.0 Hz, NCHMe), 20.0 (s, CHMe<sub>2</sub>), 36.4 (t,  $^3J_{CP}$  = 5.5 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 54.9 (t,  $^2J_{CP}$  = 3.5 Hz, NCHMe), 126.9 (t,  $^4J_{CP}$  = 4.0 Hz, *m*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 127.0 (t,  $^4J_{CP}$  = 3.5 Hz, *m*-CH (Ph<sub>2</sub>P<sup>(V)</sup>)), 128.5 (v t,  $^5J_{CP}$  = 1.5 Hz, *p*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 131.4 (t,  $^3J_{CP}$  = 4.5 Hz, *o*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 131.5 (t,  $^3J_{CP}$  = 5.0 Hz, *o*-CH (Ph<sub>2</sub>P)), 139.4 (d,  $^2J_{CP}$  = 21.5 Hz, C<sup>IV</sup>-(Ph<sub>2</sub>P)), 140.7 (d,  $^2J_{CP}$  = 21.0 Hz, C<sup>IV</sup>-(Ph<sub>2</sub>P)).

**V-5c.**  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } (THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  15.0 (s, P).

**II-5-5- Procédure générale de synthèse des bis(iminophosphoranyl)méthandiures V-6:**

Le MeLi (330  $\mu$ L, 0.53 mmol) est additionné à une suspension de bis aminophosphonium **V-2** (0.13 mmol) dans le THF (5 mL) at  $-78^{\circ}\text{C}$ . Le bain est retiré puis la solution résultante est laissée à température ambiante 3h. Le solvant est évaporé sous vide et, le THF- $d^8$  est ajouté pour permettre de mener les caractérisations du dianion **V-6**.

**V-6a.**  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ )  $\delta$  19.2 (s, P).

**V-6b.**  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ )  $\delta_{\text{P}}$  18.5 (s, P). ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  20.2 (s, P).  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0.53 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.59 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.78 (2H, m,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.38 (6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{NCHMe}$ ), 3.18 (2H, m,  $\text{NCHMe}$ ), 6.78-7.74 (20H, Ph).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  15.5 (t,  $^1J_{\text{CP}} = 23.0$  Hz, PCP), 17.2 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 19.5 (AXX',  $\Sigma J_{\text{CP}} = 15.3$  Hz,  $\text{NCHMe}$ ), 21.5 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 34.9 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 54.0 (s,  $\text{NCHMe}$ ), 127.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz,  $m\text{-CH (Ph}_2\text{P)}$ ), 128.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz,  $m\text{-CH (Ph}_2\text{P)}$ ), 128.7 (s,  $p\text{-CH (Ph}_2\text{P)}$ ), 129.0 (s,  $p\text{-CH (Ph}_2\text{P)}$ ), 131.5 (AXX',  $\Sigma J_{\text{CP}} = 14.8$  Hz,  $o\text{-CH (Ph}_2\text{P)}$ ), 139.1 (AXX',  $\Sigma J_{\text{CP}} = 122.4$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{- (Ph}_2\text{P)}$ ), 140.2 (AXX',  $\Sigma J_{\text{CP}} = 125.5$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}\text{- (Ph}_2\text{P)}$ ).

## Bibliographie :

- (1) Sheldrick, G. M. In; SHELXL-97 ed.: Universität Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- (2) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G.; Polidori, G.; Spagna, R.
- (3) Gaussian 03 Revision C.02, A., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, Ed., 2004.
- (4) King, R. B. In *Organometallic Synthesis*, 1965; Vol. 1, p 71.
- (5) Drew, D.; Doyle, J. R. *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 348-349.
- (6) McDermott, J. X.; White, J. F.; Whitesides, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6521-6528.
- (7) Giordano, G.; Crabtree, R. H. *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 88-90.
- (8) Vanderent, A.; Onderdelinden, A. L. *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 90-92.
- (9) Stephens, T.; Wilkins, G. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 945-956.
- (10) Issleib, K.; Muller, D. W. *Chem. Ber. Recl.* **1959**, 92, 3175-3182.
- (11) Reetz, M. T.; Bohres, E.; Goddard, R. *Chem. Commun.* **1998**, 935-936.
- (12) Tardif, O.; Donnadieu, B.; Reau, R. *C.R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **1998**, 1, 661-666.

## **Annexes : tables cristallographiques**



# Annexes : tables cristallographiques

## I- Structures du chapitre 1 :

### I-1- Sel d'aminophosphonium tridente I-5

Table 1. Crystal data for I-5

Compound p <b>I-5</b>	
Molecular formula	C <sub>31</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Br
Molecular weight	571.41
Crystal habit	colorless plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.12x0.02
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a (Å)	10.3100(10)
b (Å)	10.6710(10)
c (Å)	13.1480(10)
α (°)	94.2310(10)
β (°)	102.8560(10)
γ (°)	103.2820(10)
V (Å <sup>3</sup> )	1360.6(2)
Z	2
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.395
F (000)	588
μ (cm <sup>-1</sup> )	1.651
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7127 min, 0.9677 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-13 11 ; -12 13 ; -15 17
Reflections measured	9521
Unique data	6135
Rint	0.0263
Reflections used	4378
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	334
Reflections / parameter	13
wR2	0.1007
R1	0.0405
Weights a, b	0.0456 ; 0.1255
GoF	1.013
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	.444(.065) / -.600(.065)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **I-5**

atom	x	y	z	U (eq)
Br (1)	0(10000)	2850(1)	5763(1)	48(1)
P (1)	1415(1)	4727(1)	7467(1)	22(1)
P (2)	664(1)	2259(1)	8543(1)	25(1)
N (1)	1789(2)	5042(2)	6356(2)	25(1)
N (2)	4287(2)	6250(2)	5862(2)	33(1)
C (1)	1126(2)	2997(2)	7386(2)	25(1)
C (2)	2789(2)	5502(2)	8599(2)	23(1)
C (3)	2605(2)	5484(2)	9617(2)	28(1)
C (4)	3692(3)	6075(2)	10471(2)	32(1)
C (5)	4952(2)	6684(2)	10309(2)	33(1)
C (6)	5142(2)	6688(2)	9307(2)	33(1)
C (7)	4066(2)	6098(2)	8441(2)	27(1)
C (8)	-93(2)	5226(2)	7569(2)	24(1)
C (9)	-45(3)	6338(2)	8211(2)	33(1)
C (10)	-1238(3)	6734(3)	8186(2)	45(1)
C (11)	-2472(3)	6028(3)	7529(2)	41(1)
C (12)	-2535(3)	4926(3)	6889(2)	35(1)
C (13)	-1347(2)	4524(2)	6901(2)	29(1)
C (14)	1941(2)	6265(2)	5939(2)	25(1)
C (15)	3174(2)	6815(2)	5670(2)	27(1)
C (16)	3273(3)	7968(2)	5227(2)	34(1)
C (17)	2221(3)	8589(2)	5093(2)	37(1)
C (18)	1000(3)	8034(2)	5351(2)	35(1)
C (19)	859(2)	6859(2)	5752(2)	30(1)
C (20)	-1102(2)	1305(2)	7939(2)	29(1)
C (21)	-2148(3)	1916(3)	7989(2)	38(1)
C (22)	-3507(3)	1286(3)	7530(2)	47(1)
C (23)	-3829(3)	34(3)	7048(2)	51(1)
C (24)	-2812(3)	-599(3)	7003(2)	48(1)
C (25)	-1442(3)	37(2)	7446(2)	37(1)
C (26)	1635(2)	1018(2)	8639(2)	26(1)
C (27)	1938(3)	587(2)	9613(2)	35(1)
C (28)	2722(3)	-302(3)	9786(2)	46(1)
C (29)	3194(3)	-788(2)	8985(3)	44(1)
C (30)	2877(3)	-395(2)	8005(2)	38(1)
C (31)	2107(2)	499(2)	7829(2)	31(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-5r**

P(1)-N(1)	1.630(2)	P(1)-C(8)	1.784(2)	C(6)-C(7)-C(2)	119.2(2)	C(16)-C(7)-H(7)	120.4
P(1)-C(1)	1.792(2)	P(1)-C(2)	1.802(2)	C(2)-C(7)-H(7)	120.4	C(9)-C(8)-C(13)	119.5(2)
P(2)-C(26)	1.830(2)	P(2)-C(20)	1.835(2)	C(9)-C(8)-P(1)	122.6(2)	C(13)-C(8)-P(1)	117.7(2)
P(2)-C(1)	1.867(3)	N(1)-C(14)	1.442(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.7(2)	C(10)-C(9)-H(9)	120.2
N(1)-H(2A)	0.82(3)	N(2)-C(15)	1.398(3)	C(8)-C(9)-H(9)	120.2	C(11)-C(10)-C(9)	120.3(2)
N(2)-H(1)	0.76(3)	N(2)-H(2B)	0.97(3)	C(11)-C(11)-H(10)	119.8	C(9)-C(10)-H(10)	119.8
C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900	C(10)-C(11)-H(11)	120.7(2)	C(11)-C(11)-H(11)	119.7
C(2)-C(7)	1.393(3)	C(2)-C(3)	1.393(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.7	C(12)-C(12)-H(12)	119.5(2)
C(3)-C(4)	1.388(3)	C(3)-H(3)	0.9500	C(12)-C(13)-C(8)	120.2	C(13)-C(13)-H(13)	120.2
C(4)-C(5)	1.382(4)	C(4)-H(4)	0.9500	C(8)-C(13)-H(13)	120.3(2)	C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(5)-C(6)	1.375(4)	C(5)-H(5)	0.9500	C(16)-C(15)-N(2)	120.5(2)	C(15)-C(14)-N(1)	119.0(2)
C(6)-C(7)	1.391(3)	C(6)-H(6)	0.9500	N(2)-C(15)-C(14)	121.6(2)	C(17)-C(16)-C(15)	121.6(2)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-C(9)	1.389(3)	C(17)-C(16)-H(16)	119.2	C(15)-C(16)-H(16)	119.2
C(8)-C(13)	1.399(3)	C(9)-C(10)	1.383(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.2(2)	C(16)-C(17)-H(17)	119.9
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.381(4)	C(18)-C(17)-H(17)	119.9	C(19)-C(18)-C(17)	119.1(2)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.375(4)	C(18)-C(18)-H(18)	120.4	C(17)-C(18)-H(18)	120.4
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.385(3)	C(19)-C(19)-H(19)	120.8(2)	C(18)-C(19)-H(19)	119.6
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(19)-H(19)	119.6	C(25)-C(20)-C(21)	119.1(2)
C(14)-C(19)	1.390(3)	C(14)-C(15)	1.405(3)	C(25)-C(20)-P(2)	124.2(2)	C(21)-C(20)-P(2)	116.7(2)
C(15)-C(16)	1.391(4)	C(16)-C(17)	1.382(4)	C(22)-C(21)-C(20)	120.7(3)	C(22)-C(21)-H(21)	119.6
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.388(4)	C(20)-C(21)-H(21)	119.6	C(23)-C(22)-C(21)	119.5(3)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.385(4)	C(23)-C(22)-H(22)	120.2	C(21)-C(22)-H(22)	120.2
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-H(19)	0.9500	C(22)-C(23)-H(23)	120.8(3)	C(22)-C(23)-H(23)	119.6
C(20)-C(25)	1.387(3)	C(20)-C(21)	1.394(3)	C(24)-C(23)-H(23)	119.6	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(3)
C(21)-C(22)	1.382(4)	C(21)-H(21)	0.9500	C(23)-C(24)-H(24)	120.0	C(25)-C(24)-H(24)	120.0
C(22)-C(23)	1.369(4)	C(22)-H(22)	0.9500	C(20)-C(25)-C(24)	119.8(3)	C(20)-C(25)-H(25)	120.1
C(23)-C(24)	1.380(4)	C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)-H(25)	120.1	C(27)-C(26)-C(31)	118.2(2)
C(25)-H(25)	0.9500	C(24)-H(24)	0.9500	C(27)-C(26)-P(2)	116.2(2)	C(31)-C(26)-P(2)	125.6(2)
C(25)-C(31)	1.394(3)	C(26)-C(27)	1.387(4)	C(28)-C(27)-C(26)	120.9(3)	C(28)-C(27)-H(27)	119.5
C(27)-H(27)	0.9500	C(27)-C(28)	1.381(4)	C(26)-C(27)-H(27)	119.5	C(29)-C(28)-C(27)	120.1(3)
C(28)-H(28)	0.9500	C(28)-C(29)	1.370(4)	C(29)-C(28)-H(28)	120.0	C(27)-C(28)-H(28)	120.0
C(29)-H(29)	0.9500	C(29)-C(30)	1.378(4)	C(28)-C(29)-C(30)	119.9(2)	C(28)-C(29)-H(29)	120.1
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.376(3)	C(30)-C(29)-H(29)	120.1	C(31)-C(30)-C(29)	120.4(3)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-H(31)	0.9500	C(31)-C(30)-H(30)	119.8	C(29)-C(30)-H(30)	119.8
				C(30)-C(31)-C(26)	120.5(3)	C(30)-C(31)-H(31)	119.7
				C(26)-C(31)-H(31)	119.7		
N(1)-P(1)-C(8)	110.2(1)	N(1)-P(1)-C(2)	103.4(1)				
C(8)-P(1)-C(1)	111.3(1)	N(1)-P(1)-C(2)	113.0(1)				
C(8)-P(1)-C(2)	108.8(1)	C(1)-P(1)-C(2)	110.1(1)				
C(26)-P(2)-C(20)	102.6(1)	C(26)-P(2)-C(1)	100.5(1)				
C(20)-P(2)-C(1)	100.4(1)	C(14)-N(1)-P(1)	127.3(2)				
C(14)-N(1)-H(2A)	116(2)	P(1)-N(1)-H(2A)	115(2)				
C(15)-N(2)-H(1)	109(2)	C(15)-N(2)-H(2B)	117(2)				
H(1)-N(2)-H(2B)	121(3)	P(1)-C(1)-P(2)	116.0(1)				
P(1)-C(1)-H(1A)	108.3	P(2)-C(1)-H(1A)	108.3				
P(1)-C(1)-H(1B)	108.3	P(2)-C(1)-H(1B)	108.3				
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.4	C(7)-C(2)-C(3)	120.0(2)				
C(7)-C(2)-P(1)	118.5(2)	C(3)-C(2)-P(1)	121.5(2)				
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(2)	C(4)-C(3)-H(3)	120.1				
C(2)-C(3)-H(3)	120.1	C(5)-C(4)-C(3)	119.9(3)				
C(5)-C(4)-H(4)	120.1	C(3)-C(4)-H(4)	120.1				
C(6)-C(5)-C(4)	120.4(2)	C(6)-C(5)-H(5)	119.8				
C(4)-C(5)-H(5)	119.8	C(5)-C(6)-C(7)	120.6(2)				
C(5)-C(6)-H(6)	119.7	C(7)-C(6)-H(6)	119.7				

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-5**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	50(1)	40(1)	70(1)	12(1)	42(1)	17(1)
P(1)	18(1)	23(1)	26(1)	2(1)	7(1)	5(1)
P(2)	25(1)	25(1)	29(1)	3(1)	11(1)	7(1)
N(1)	22(1)	25(1)	28(1)	1(1)	11(1)	5(1)
N(2)	25(1)	38(1)	36(1)	7(1)	14(1)	2(1)
C(1)	24(1)	24(1)	29(1)	3(1)	10(1)	6(1)
C(2)	21(1)	20(1)	27(1)	1(1)	4(1)	7(1)
C(3)	25(1)	28(1)	32(2)	4(1)	8(1)	7(1)
C(4)	36(2)	32(1)	27(2)	0(1)	5(1)	12(1)
C(5)	25(1)	32(1)	37(2)	-5(1)	-3(1)	11(1)
C(6)	19(1)	34(1)	44(2)	-2(1)	6(1)	5(1)
C(7)	19(1)	31(1)	31(2)	2(1)	6(1)	8(1)
C(8)	22(1)	26(1)	26(1)	4(1)	7(1)	8(1)
C(9)	29(1)	35(1)	35(2)	-1(1)	6(1)	12(1)
C(10)	44(2)	53(2)	44(2)	-7(1)	10(1)	29(1)
C(11)	29(1)	68(2)	38(2)	9(1)	12(1)	28(1)
C(12)	21(1)	52(2)	34(2)	8(1)	6(1)	9(1)
C(13)	24(1)	33(1)	30(2)	3(1)	8(1)	6(1)
C(14)	26(1)	24(1)	23(1)	1(1)	5(1)	4(1)
C(15)	26(1)	28(1)	22(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(16)	36(2)	32(1)	29(2)	2(1)	10(1)	-5(1)
C(17)	51(2)	30(1)	27(2)	7(1)	4(1)	6(1)
C(18)	42(2)	34(1)	27(2)	4(1)	2(1)	13(1)
C(19)	29(1)	32(1)	28(2)	3(1)	7(1)	7(1)
C(20)	25(1)	35(1)	27(1)	9(1)	11(1)	6(1)
C(21)	31(1)	44(2)	41(2)	9(1)	16(1)	8(1)
C(22)	25(1)	73(2)	45(2)	7(2)	13(1)	12(1)
C(23)	26(2)	82(2)	35(2)	4(2)	7(1)	-7(1)
C(24)	42(2)	48(2)	43(2)	-3(1)	9(1)	-8(1)
C(25)	31(1)	35(1)	40(2)	0(1)	10(1)	3(1)
C(26)	23(1)	26(1)	29(2)	2(1)	7(1)	4(1)
C(27)	40(2)	31(1)	33(2)	6(1)	10(1)	8(1)
C(28)	57(2)	42(2)	37(2)	13(1)	2(2)	17(1)
C(29)	37(2)	32(2)	60(2)	8(1)	1(2)	15(1)
C(30)	34(1)	32(1)	51(2)	0(1)	16(1)	10(1)
C(31)	31(1)	32(1)	31(2)	4(1)	10(1)	9(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi \mathbf{h}^2 \mathbf{a}^* \cdot 2 \mathbf{U}(11) + \dots + 2 \pi \mathbf{h} \mathbf{k} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{U}(12)]$$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-5**

atom	x	y	z	U (eq)
H(1)	4810(30)	6580(30)	5580(20)	30
H(2A)	2100(30)	4500(30)	6080(20)	39
H(2B)	4070(30)	5310(30)	5870(20)	39
H(1A)	1969	2764	7284	30
H(1B)	379	2599	6752	30
H(3)	1736	5069	9725	34
H(4)	3571	6061	11166	38
H(5)	5690	7103	10893	39
H(6)	6017	7097	9205	40
H(7)	4201	6103	7749	32
H(9)	802	6824	8665	40
H(10)	-1207	7495	8623	54
H(11)	-3285	6307	7519	50
H(12)	-3388.0002	4444	6440	43
H(13)	-1384	3768	6455	35
H(16)	4083	8337	5012	41
H(17)	2334	9399	4824	45
H(18)	271	8454	5254	41
H(19)	12	6454	5901	36
H(21)	-1925	2776	8343	45
H(22)	-4212	1718	7548	57
H(23)	-4763	-405	6741	61
H(24)	-3049	-1469	6669	58
H(25)	-741	-395.0000	7411	44
H(27)	1600	907	10168	41
H(28)	2935	-576	10461	55
H(29)	3738	-1395.0001	9105	52
H(30)	3192	-743	7447	45
H(31)	1895	765	7151	37

## I-2- Complexe palladium I-10a

Table S1-1. Crystal data for **I-10a**

Compound <b>I-10a</b>	$\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{BrClNOP}_2\text{Pd}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molecular formula	
Molecular weight	813.39
Crystal habit	orange block
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.18x0.18
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	9.5450(10)
b(Å)	10.5560(10)
c(Å)	18.1810(10)
$\alpha(^{\circ})$	93.1420(10)
$\beta(^{\circ})$	102.6860(10)
$\gamma(^{\circ})$	106.8090(10)
V(Å <sup>3</sup> )	1697.0(3)
Z	2

$d(g\text{-cm}^{-3})$  1.592  
 $F(000)$  824  
 $\mu(\text{cm}^{-1})$  1.932  
 Absorption corrections multi-scan ; 0.7224 min, 0.7224 max  
 Diffractometer KappaCCD  
 X-ray source MoK $\alpha$   
 $\lambda(\text{\AA})$  0.71069  
 Monochromator graphite  
 $T(K)$  150.0(1)  
 Scan mode phi and omega scans  
 Maximum  $\theta$  30.03  
 HKL ranges -8 13 ; -14 13 ; -25 22  
 Reflections measured 13220  
 Unique data 9834  
 $R_{int}$  0.0150  
 Reflections used 8631  
 Criterion  $I > 2\sigma(I)$   
 Refinement type Fsqd  
 Hydrogen atoms mixed  
 Parameters refined 414  
 Reflections / parameter 20  
 $wR2$  0.0863  
 $R1$  0.0312  
 Weights a, b 0.0395 ; 1.5250  
 GoF 1.021  
 difference peak / hole (e  $\text{\AA}^{-3}$ ) 1.436(0.079) / -0.955(0.079)

Table S1-2. Atomic Coordinates ( $A \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for **1-10a**

atom	x	y	z	U (eq)
Pd(1)	-2263(1)	1176(1)	2732(1)	21(1)
Br(1)	-2970(5)	-1011(2)	2015(2)	27(1)
Br(2)	-3759(3)	300(2)	3654(1)	23(1)
Cl(2)	-3794(8)	118(5)	3553(3)	23(1)
Cl(1)	-3050(10)	-868(6)	2001(6)	27(1)
P(1)	-814(1)	1963(1)	1954(1)	20(1)
P(2)	157(1)	3857(1)	3350(1)	20(1)
O(1)	-6701(2)	5822(2)	1992(1)	33(1)
N(1)	-1604(2)	3121(2)	3263(1)	22(1)
C(1)	430(2)	3645(2)	2405(1)	22(1)
C(2)	-1784(2)	2230(2)	1029(1)	23(1)
C(3)	-1014(3)	3121(2)	604(1)	29(1)
C(4)	-1776(3)	3334(3)	-97(1)	36(1)
C(5)	-3304(3)	2672(3)	-373(1)	37(1)
C(6)	-4077(3)	1798(3)	45(1)	37(1)
C(7)	-3318(3)	1575(2)	753(1)	29(1)
C(8)	528(2)	1113(2)	1805(1)	23(1)
C(9)	1395(3)	782(2)	2447(1)	30(1)
C(10)	2563(3)	285(2)	2380(2)	34(1)
C(11)	2865(3)	102(2)	1680(2)	35(1)
C(12)	1978(3)	382(3)	1041(2)	37(1)
C(13)	806(3)	890(2)	1100(1)	30(1)
C(14)	1399(2)	3160(2)	3980(1)	23(1)
C(15)	793(3)	2306(2)	4470(1)	26(1)
C(16)	1708(3)	1728(2)	4951(1)	30(1)
C(17)	3205(3)	1985(2)	4939(1)	31(1)
C(18)	3811(3)	2834(3)	4453(2)	34(1)
C(19)	2914(3)	3424(2)	3974(1)	30(1)
C(20)	710(2)	5622(2)	3644(1)	24(1)
C(21)	1959(3)	6280(2)	4230(1)	29(1)
C(22)	2362(3)	7658(2)	4404(1)	37(1)
C(23)	1517(3)	8368(2)	4002(2)	38(1)
C(24)	255(3)	7719(2)	3420(2)	35(1)
C(25)	-145(3)	6346(2)	3235(1)	28(1)
C(26)	-2468(2)	3618(2)	3724(1)	25(1)
C(27)	-3582(2)	4220(2)	3262(1)	23(1)
C(28)	-4587(3)	3544(2)	2583(1)	27(1)
C(29)	-5608(3)	4103(2)	2171(1)	29(1)
C(30)	-5636(2)	5359(2)	2432(1)	27(1)
C(31)	-4636(3)	6053(2)	3103(1)	28(1)
C(32)	-3627(3)	5466(2)	3512(1)	28(1)
C(33)	-6877(3)	7025(3)	2308(2)	37(1)
O(2)	-1033(3)	5958(2)	1342(1)	52(1)
C(34)	-2643(4)	5484(3)	1216(3)	63(1)
C(35)	-3183(5)	6119(4)	494(4)	116(2)
C(36)	-1901(5)	7328(4)	517(2)	66(1)
C(37)	-707(4)	7260(3)	1206(2)	53(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table S1-3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-10a**

Pd(1)-N(1)	2.077 (2)	Pd(1)-P(1)	2.2197 (5)	C(17)-C(16)-C(15)	120.1 (2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3 (2)
Pd(1)-Cl(1)	2.301 (5)	Pd(1)-Cl(2)	2.410 (6)	C(19)-C(18)-C(17)	120.2 (2)	C(18)-C(19)-C(14)	119.7 (2)
Pd(1)-Br(1)	2.422 (2)	Pd(1)-Br(2)	2.482 (2)	C(21)-C(20)-C(25)	119.8 (2)	C(21)-C(20)-P(2)	122.8 (2)
P(1)-C(2)	1.811 (2)	P(1)-C(8)	1.819 (2)	C(25)-C(20)-P(2)	117.3 (2)	C(20)-C(21)-C(22)	119.8 (2)
P(1)-C(1)	1.851 (2)	P(2)-N(1)	1.603 (2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.3 (2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.5 (2)
P(2)-C(20)	1.798 (2)	P(2)-C(14)	1.806 (2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.7 (2)	C(24)-C(25)-C(20)	119.9 (2)
P(2)-C(1)	1.806 (2)	O(1)-C(30)	1.374 (3)	N(1)-C(26)-C(27)	112.7 (2)	C(32)-C(27)-C(28)	118.2 (2)
O(1)-C(33)	1.434 (3)	N(1)-C(26)	1.470 (3)	C(32)-C(27)-C(26)	120.3 (2)	C(28)-C(27)-C(26)	121.5 (2)
C(2)-C(7)	1.389 (3)	C(2)-C(3)	1.397 (3)	C(29)-C(28)-C(27)	120.8 (2)	C(28)-C(29)-C(30)	120.1 (2)
C(3)-C(4)	1.387 (3)	C(4)-C(5)	1.385 (4)	O(1)-C(30)-C(31)	124.1 (2)	O(1)-C(30)-C(29)	115.9 (2)
C(5)-C(6)	1.380 (4)	C(6)-C(7)	1.400 (3)	C(31)-C(30)-C(29)	119.9 (2)	C(30)-C(31)-C(32)	119.0 (2)
C(8)-C(13)	1.387 (3)	C(8)-C(9)	1.399 (3)	C(27)-C(32)-C(31)	121.9 (2)	C(37)-O(2)-C(34)	105.1 (2)
C(9)-C(10)	1.387 (3)	C(10)-C(11)	1.381 (4)	O(2)-C(34)-C(35)	102.6 (3)	C(36)-C(35)-C(34)	104.3 (3)
C(11)-C(12)	1.381 (4)	C(12)-C(13)	1.394 (3)	C(35)-C(36)-C(37)	103.5 (3)	O(2)-C(37)-C(36)	107.4 (3)
C(14)-C(19)	1.393 (3)	C(14)-C(15)	1.398 (3)				
C(15)-C(16)	1.390 (3)	C(16)-C(17)	1.381 (3)				
C(17)-C(18)	1.389 (3)	C(18)-C(19)	1.387 (3)				
C(20)-C(21)	1.386 (3)	C(20)-C(25)	1.399 (3)				
C(21)-C(22)	1.391 (3)	C(22)-C(23)	1.378 (4)				
C(23)-C(24)	1.385 (4)	C(24)-C(25)	1.390 (3)				
C(26)-C(27)	1.516 (3)	C(27)-C(32)	1.383 (3)				
C(27)-C(28)	1.393 (3)	C(28)-C(29)	1.385 (3)				
C(29)-C(30)	1.393 (3)	C(30)-C(31)	1.387 (3)				
C(31)-C(32)	1.394 (3)	O(2)-C(37)	1.368 (4)				
O(2)-C(34)	1.432 (4)	C(34)-C(35)	1.560 (7)				
C(35)-C(36)	1.482 (6)	C(36)-C(37)	1.518 (5)				
N(1)-Pd(1)-P(1)	86.84 (5)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	72.8 (3)				
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	88.3 (3)	N(1)-Pd(1)-Cl(2)	98.1 (1)				
P(1)-Pd(1)-Cl(2)	174.5 (1)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	87.1 (3)				
N(1)-Pd(1)-Br(1)	175.0 (1)	P(1)-Pd(1)-Br(1)	88.5 (1)				
Cl(1)-Pd(1)-Br(1)	3.5 (3)	Cl(2)-Pd(1)-Br(1)	86.7 (2)				
N(1)-Pd(1)-Br(2)	92.55 (6)	P(1)-Pd(1)-Br(2)	176.90 (6)				
Cl(1)-Pd(1)-Br(2)	92.6 (3)	Cl(2)-Pd(1)-Br(2)	5.6 (1)				
Br(1)-Pd(1)-Br(2)	92.2 (1)	C(2)-P(1)-C(8)	107.5 (1)				
C(2)-P(1)-C(1)	104.6 (1)	C(8)-P(1)-C(1)	102.6 (1)				
C(2)-P(1)-Pd(1)	115.99 (7)	C(8)-P(1)-Pd(1)	117.80 (7)				
C(1)-P(1)-Pd(1)	106.73 (7)	N(1)-P(2)-C(20)	113.3 (1)				
N(1)-P(2)-C(14)	114.2 (1)	C(20)-P(2)-C(14)	108.4 (1)				
N(1)-P(2)-C(1)	104.9 (1)	C(20)-P(2)-C(1)	107.1 (1)				
C(14)-P(2)-C(1)	108.5 (1)	C(30)-O(1)-C(33)	116.1 (2)				
C(26)-N(1)-P(2)	121.7 (1)	C(26)-N(1)-Pd(1)	123.8 (1)				
P(2)-N(1)-Pd(1)	111.7 (1)	P(2)-C(1)-P(1)	107.0 (1)				
C(7)-C(2)-C(3)	119.8 (2)	C(7)-C(2)-P(1)	119.5 (2)				
C(3)-C(2)-P(1)	120.6 (2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.0 (2)				
C(5)-C(4)-C(3)	120.0 (2)	C(6)-C(5)-C(4)	120.3 (2)				
C(5)-C(6)-C(7)	120.1 (2)	C(2)-C(7)-C(6)	119.7 (2)				
C(13)-C(8)-C(9)	119.5 (2)	C(13)-C(8)-P(1)	122.7 (2)				
C(9)-C(8)-P(1)	117.5 (2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.0 (2)				
C(11)-C(10)-C(9)	120.2 (2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.0 (2)				
C(11)-C(12)-C(13)	120.4 (2)	C(8)-C(13)-C(12)	119.8 (2)				
C(19)-C(14)-P(2)	120.0 (2)	C(19)-C(14)-P(2)	121.9 (2)				
C(15)-C(14)-P(2)	118.1 (2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.7 (2)				

Table S1-4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-10a**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	19(1)	19(1)	24(1)	5(1)	6(1)	4(1)
Br(1)	29(1)	17(1)	36(1)	2(1)	9(1)	6(1)
Br(2)	27(1)	20(1)	20(1)	2(1)	8(1)	2(1)
Cl(2)	27(1)	20(1)	20(1)	2(1)	8(1)	2(1)
Cl(1)	29(1)	17(1)	36(1)	2(1)	9(1)	6(1)
P(1)	20(1)	18(1)	22(1)	3(1)	6(1)	5(1)
P(2)	20(1)	18(1)	23(1)	3(1)	6(1)	5(1)
O(1)	30(1)	34(1)	38(1)	14(1)	7(1)	14(1)
N(1)	19(1)	20(1)	27(1)	3(1)	7(1)	6(1)
C(1)	23(1)	20(1)	23(1)	3(1)	8(1)	4(1)
C(2)	27(1)	23(1)	21(1)	4(1)	6(1)	11(1)
C(3)	33(1)	29(1)	29(1)	8(1)	11(1)	10(1)
C(4)	49(2)	35(1)	30(1)	13(1)	15(1)	19(1)
C(5)	48(2)	40(1)	27(1)	5(1)	3(1)	21(1)
C(6)	35(1)	41(1)	32(1)	3(1)	-1(1)	16(1)
C(7)	26(1)	30(1)	29(1)	5(1)	4(1)	8(1)
C(8)	21(1)	18(1)	31(1)	3(1)	7(1)	6(1)
C(9)	30(1)	26(1)	33(1)	5(1)	6(1)	12(1)
C(10)	29(1)	27(1)	44(1)	6(1)	4(1)	12(1)
C(11)	29(1)	26(1)	58(2)	10(1)	17(1)	13(1)
C(12)	43(1)	36(1)	45(1)	9(1)	24(1)	20(1)
C(13)	33(1)	32(1)	31(1)	7(1)	11(1)	15(1)
C(14)	23(1)	21(1)	24(1)	3(1)	6(1)	6(1)
C(15)	25(1)	24(1)	27(1)	4(1)	8(1)	5(1)
C(16)	35(1)	26(1)	26(1)	7(1)	7(1)	8(1)
C(17)	33(1)	32(1)	28(1)	4(1)	2(1)	15(1)
C(18)	26(1)	45(1)	36(1)	10(1)	8(1)	15(1)
C(19)	23(1)	36(1)	31(1)	9(1)	7(1)	9(1)
C(20)	27(1)	20(1)	25(1)	4(1)	10(1)	6(1)
C(21)	37(1)	24(1)	23(1)	2(1)	6(1)	6(1)
C(22)	48(2)	27(1)	27(1)	-3(1)	5(1)	2(1)
C(23)	55(2)	21(1)	36(1)	0(1)	14(1)	7(1)
C(24)	45(1)	25(1)	39(1)	7(1)	14(1)	14(1)
C(25)	31(1)	23(1)	31(1)	5(1)	9(1)	8(1)
C(26)	24(1)	28(1)	25(1)	5(1)	9(1)	9(1)
C(27)	22(1)	22(1)	26(1)	4(1)	9(1)	6(1)
C(28)	25(1)	22(1)	33(1)	1(1)	8(1)	7(1)
C(29)	25(1)	29(1)	29(1)	1(1)	4(1)	7(1)
C(30)	22(1)	28(1)	32(1)	11(1)	9(1)	9(1)
C(31)	29(1)	22(1)	35(1)	4(1)	9(1)	9(1)
C(32)	26(1)	25(1)	31(1)	-1(1)	5(1)	7(1)
C(33)	36(1)	37(1)	47(2)	17(1)	15(1)	21(1)
O(2)	47(1)	59(1)	51(1)	9(1)	9(1)	20(1)
C(34)	53(2)	41(2)	100(3)	11(2)	30(2)	14(1)
C(35)	52(2)	64(2)	200(6)	-52(3)	-38(3)	33(2)
C(36)	77(3)	66(2)	75(3)	25(2)	34(2)	37(2)
C(37)	40(2)	56(2)	63(2)	-4(2)	12(1)	17(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi i^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$$

Table S1-5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-10a**

atom	x	y	z	U (eq)
H(1A)	1498	3721	2430	27
H(1B)	161	4336	2108	27
H(3)	32	3582	796	35
H(4)	-1249	3933	-388	43
H(5)	-3823	2821	-854	45
H(6)	-5125	1347	-147	44
H(7)	-3850	978	1044	35
H(9)	1184	899	2928	36
H(10)	3157	69	2818	40
H(11)	3682	-217	1639	42
H(12)	2168	228	557	45
H(13)	200	1083	658	36
H(15)	-240	2122	4474	31
H(16)	1303	1155	5289	36
H(17)	3824	1579	5264	37
H(18)	4844	3010	4449	41
H(19)	3328	4005	3642	36
H(21)	2538	5792	4511	35
H(22)	3224	8111	4802	44
H(23)	1801	9308	4123	46
H(24)	-333	8211	3150	42
H(25)	-998	5898	2831	34
H(26A)	-1758	4300	4138	30
H(26B)	-3024	2872	3959	30
H(28)	-4571	2689	2400	33
H(29)	-6290	3629	1710	34
H(31)	-4638	6915	3282	34
H(32)	-2951	5935	3975	33
H(33A)	-7034.9995	6925	2819	55
H(33B)	-7751	7199	1985	55
H(33C)	-5966	7773	2337	55
H(34A)	-2972	5794	1653	75
H(34B)	-3028	4498	1121	75
H(35A)	-3396	5498	26	139
H(35B)	-4106	6357	514	139
H(36A)	-2193	8148	579	79
H(36B)	-1537	7309	49	79
H(37A)	308	7572	1106	63
H(37B)	-722	7833	1652	63

### I-3- Complexe palladium I-10b

Table 1. Crystal data for I-10c

Compound <b>I-10c</b>	$C_{12}H_{12}Br_{0.79}Cl_{1.21}NP_2Pd, CH_2Cl_2$
Molecular formula	
Molecular weight	800.88
Crystal habit	orange needle
Crystal dimensions (mm)	0.22x0.14x0.14
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a (Å)	8.9430 (10)
b (Å)	21.4890 (10)
c (Å)	17.1410 (10)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	95.8600 (10)
$\gamma$ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	3276.9 (4)
Z	4
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.623
F (000)	1609
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	1.915
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6780 min, 0.7753 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0 (1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum $\theta$	30.02
HKL ranges	-12 12 ; -29 30 ; -24 24
Reflections measured	18364
Unique data	9564
Rint	0.0229
Reflections used	7458
Criterion	I > 2 $\sigma$ I
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	389
Reflections / parameter	19
wR2	0.1010
R1	0.0363
Weights a, b	0.0594 ; 0.0000
GoF	1.025
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.020 (0.092) / -1.036 (0.092)

Table 2. Atomic Coordinates ( $A \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for **I-10c**

atom	x	y	z	U (eq)
Pd (1)	-1030 (1)	1749 (1)	1734 (1)	22 (1)
Br (1)	-1955 (6)	2767 (2)	2050 (4)	29 (1)
Cl (1)	-2040 (20)	2692 (5)	2060 (10)	29 (1)
Br (2)	-3650 (10)	1383 (7)	1269 (7)	28 (1)
Cl (2)	-3450 (10)	1381 (7)	1349 (6)	28 (1)
Cl (3)	6226 (1)	1749 (1)	3612 (1)	78 (1)
Cl (4)	4373 (1)	663 (1)	3781 (1)	52 (1)
P (1)	1263 (1)	2095 (1)	2147 (1)	21 (1)
P (2)	1586 (1)	941 (1)	1288 (1)	22 (1)
N (1)	-56 (2)	893 (1)	1581 (1)	25 (1)
C (1)	2026 (2)	2764 (1)	1675 (1)	25 (1)
C (2)	3559 (3)	2912 (1)	1812 (2)	32 (1)
C (3)	4122 (3)	3429 (1)	1461 (2)	39 (1)
C (4)	3201 (3)	3798 (1)	960 (2)	39 (1)
C (5)	1699 (3)	3645 (1)	797 (2)	39 (1)
C (6)	1108 (3)	3133 (1)	1154 (2)	31 (1)
C (7)	1450 (3)	2200 (1)	3203 (1)	26 (1)
C (8)	331 (3)	1955 (2)	3616 (2)	39 (1)
C (9)	420 (3)	2001 (2)	4424 (2)	44 (1)
C (10)	1617 (4)	2289 (1)	4832 (2)	44 (1)
C (11)	2734 (4)	2533 (2)	4438 (2)	60 (1)
C (12)	2649 (3)	2493 (2)	3620 (2)	48 (1)
C (13)	2593 (2)	1466 (1)	1973 (1)	24 (1)
C (14)	2544 (2)	202 (1)	1322 (1)	26 (1)
C (15)	3118 (3)	-49 (1)	663 (2)	30 (1)
C (16)	3814 (3)	-627 (1)	712 (2)	37 (1)
C (17)	3961 (3)	-951 (1)	1414 (2)	39 (1)
C (18)	3403 (3)	-701 (1)	2063 (2)	36 (1)
C (19)	2696 (3)	-129 (1)	2023 (1)	30 (1)
C (20)	-925 (3)	316 (1)	1547 (1)	30 (1)
C (21)	-1312 (2)	100 (1)	2344 (1)	27 (1)
C (22)	-2464 (3)	-335 (1)	2379 (2)	33 (1)
C (23)	-2820 (3)	-560 (1)	3093 (2)	39 (1)
C (24)	-2059 (3)	-359 (1)	3792 (2)	37 (1)
C (25)	-924 (3)	75 (1)	3758 (2)	34 (1)
C (26)	-546 (3)	302 (1)	3042 (1)	30 (1)
C (27)	1573 (2)	1241 (1)	312 (1)	23 (1)
C (28)	2770 (3)	1568 (1)	44 (2)	30 (1)
C (29)	2694 (3)	1753 (1)	-732 (2)	36 (1)
C (30)	1437 (3)	1611 (1)	-1246 (2)	35 (1)
C (31)	253 (3)	1291 (1)	-984 (2)	35 (1)
C (32)	310 (3)	1113 (1)	-202 (1)	29 (1)
C (33)	-2495 (4)	-602 (2)	4561 (2)	56 (1)
C (34)	5852 (3)	989 (2)	3308 (2)	43 (1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-10c**

Pd(1)-N(1)	2.065(2)	Pd(1)-P(1)	2.2268(6)	C(26)-C(21)-C(22)	118.3(2)	C(26)-C(21)-C(20)	123.0(2)
Pd(1)-Cl(1)	2.31(1)	Pd(1)-Cl(2)	2.337(8)	C(22)-C(21)-C(20)	118.7(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.6(2)
Pd(1)-Br(1)	2.419(5)	Pd(1)-Br(2)	2.521(9)	C(22)-C(23)-C(24)	121.2(2)	C(25)-C(24)-C(23)	118.2(2)
Cl(3)-C(34)	1.736(3)	Cl(4)-C(34)	1.766(3)	C(25)-C(24)-C(33)	121.8(3)	C(23)-C(24)-C(33)	120.0(3)
P(1)-C(7)	1.815(2)	P(1)-C(1)	1.817(2)	C(24)-C(25)-C(26)	121.1(2)	C(21)-C(26)-C(25)	120.5(2)
P(1)-C(13)	1.845(2)	P(2)-N(1)	1.603(2)	C(32)-C(27)-C(28)	119.5(2)	C(32)-C(27)-P(2)	116.6(2)
P(2)-C(27)	1.793(2)	P(2)-C(13)	1.802(2)	C(28)-C(27)-P(2)	123.8(2)	C(29)-C(28)-C(27)	119.8(2)
P(2)-C(14)	1.803(2)	N(1)-C(20)	1.461(3)	C(28)-C(29)-C(30)	120.2(2)	C(31)-C(30)-C(29)	120.2(2)
C(1)-C(6)	1.396(3)	C(1)-C(2)	1.403(3)	C(30)-C(31)-C(32)	119.9(2)	C(27)-C(32)-C(31)	120.3(2)
C(2)-C(3)	1.382(4)	C(3)-C(4)	1.379(4)	Cl(3)-C(34)-Cl(4)	111.5(2)		
C(4)-C(5)	1.384(4)	C(5)-C(6)	1.388(4)				
C(7)-C(12)	1.379(3)	C(7)-C(8)	1.386(4)				
C(8)-C(9)	1.382(4)	C(9)-C(10)	1.366(4)				
C(10)-C(11)	1.365(4)	C(11)-C(12)	1.399(4)				
C(14)-C(19)	1.390(3)	C(14)-C(15)	1.395(3)				
C(15)-C(16)	1.388(4)	C(16)-C(17)	1.385(4)				
C(17)-C(18)	1.375(4)	C(18)-C(19)	1.380(3)				
C(20)-C(21)	1.516(3)	C(21)-C(26)	1.385(3)				
C(21)-C(22)	1.397(3)	C(22)-C(23)	1.383(4)				
C(23)-C(24)	1.384(4)	C(24)-C(25)	1.383(4)				
C(24)-C(33)	1.506(4)	C(25)-C(26)	1.395(3)				
C(27)-C(32)	1.387(3)	C(27)-C(28)	1.397(3)				
C(28)-C(29)	1.383(3)	C(29)-C(30)	1.390(4)				
C(30)-C(31)	1.376(4)	C(31)-C(32)	1.388(3)				
N(1)-Pd(1)-P(1)	87.22(5)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	173.2(4)				
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	90.0(3)	N(1)-Pd(1)-Cl(2)	93.0(3)				
P(1)-Pd(1)-Cl(2)	177.9(3)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	89.5(5)				
N(1)-Pd(1)-Br(1)	173.2(2)	P(1)-Pd(1)-Br(1)	87.3(1)				
Cl(1)-Pd(1)-Br(1)	3.6(4)	Cl(2)-Pd(1)-Br(1)	92.3(4)				
N(1)-Pd(1)-Br(2)	94.1(3)	P(1)-Pd(1)-Br(2)	178.7(3)				
Cl(1)-Pd(1)-Br(2)	88.7(5)	Cl(2)-Pd(1)-Br(2)	2.4(6)				
Br(1)-Pd(1)-Br(2)	91.5(4)	C(7)-P(1)-C(1)	110.2(1)				
C(7)-P(1)-C(13)	104.9(1)	C(1)-P(1)-C(13)	103.3(1)				
C(7)-P(1)-Pd(1)	110.27(8)	C(1)-P(1)-Pd(1)	119.88(7)				
C(13)-P(1)-Pd(1)	106.98(7)	N(1)-P(2)-C(27)	113.4(1)				
N(1)-P(2)-C(13)	104.4(1)	C(27)-P(2)-C(13)	109.8(1)				
N(1)-P(2)-C(14)	112.3(1)	C(27)-P(2)-C(14)	107.8(1)				
C(13)-P(2)-C(14)	109.0(1)	C(20)-N(1)-P(2)	122.9(2)				
C(20)-N(1)-Pd(1)	122.1(1)	P(2)-N(1)-Pd(1)	113.2(1)				
C(16)-C(1)-C(2)	118.6(2)	C(6)-C(1)-P(1)	120.7(2)				
C(2)-C(1)-P(1)	120.6(2)	C(3)-C(2)-C(1)	120.1(2)				
C(4)-C(3)-C(2)	120.8(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.6(2)				
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(2)	C(5)-C(6)-C(1)	120.4(2)				
C(12)-C(7)-C(8)	118.2(2)	C(12)-C(7)-P(1)	124.1(2)				
C(8)-C(7)-P(1)	117.7(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.9(3)				
C(10)-C(9)-C(8)	120.5(3)	C(11)-C(10)-C(9)	119.7(3)				
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(3)	C(7)-C(12)-C(11)	120.4(3)				
P(2)-C(13)-P(1)	106.1(1)	C(19)-C(14)-C(15)	119.4(2)				
C(19)-C(14)-P(2)	118.8(2)	C(15)-C(14)-P(2)	121.8(2)				
C(16)-C(15)-C(14)	119.8(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.3(2)				
C(18)-C(17)-C(16)	119.7(2)	C(17)-C(18)-C(19)	120.7(3)				
C(18)-C(19)-C(14)	120.1(2)	N(1)-C(20)-C(21)	113.2(2)				



Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-10c**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	20(1)	26(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
Br(1)	30(1)	26(1)	31(1)	0(1)	5(1)	6(1)
Cl(1)	30(1)	26(1)	31(1)	0(1)	5(1)	6(1)
Br(2)	14(2)	43(1)	25(2)	1(1)	-6(1)	-1(1)
Cl(2)	14(2)	43(1)	25(2)	1(1)	-6(1)	-1(1)
Cl(3)	82(1)	60(1)	97(1)	-6(1)	37(1)	-19(1)
Cl(4)	52(1)	68(1)	37(1)	4(1)	6(1)	-16(1)
P(1)	21(1)	22(1)	21(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
P(2)	21(1)	23(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
N(1)	24(1)	22(1)	28(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(1)	28(1)	26(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(2)	27(1)	36(1)	31(1)	4(1)	0(1)	-4(1)
C(3)	34(1)	41(2)	43(2)	3(1)	3(1)	-9(1)
C(4)	46(1)	34(1)	38(2)	7(1)	11(1)	-6(1)
C(5)	43(1)	34(1)	39(2)	11(1)	3(1)	4(1)
C(6)	29(1)	34(1)	4(1)	4(1)	1(1)	1(1)
C(7)	32(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	0(1)	3(1)
C(8)	33(1)	53(2)	28(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(9)	46(2)	62(2)	24(1)	6(1)	4(1)	5(1)
C(10)	68(2)	40(2)	23(1)	-3(1)	-2(1)	4(1)
C(11)	84(2)	64(2)	28(2)	-1(2)	-13(2)	-31(2)
C(12)	56(2)	58(2)	28(1)	0(1)	-3(1)	-26(2)
C(13)	23(1)	26(1)	23(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
C(14)	24(1)	24(1)	29(1)	-3(1)	2(1)	1(1)
C(15)	29(1)	32(1)	29(1)	-6(1)	3(1)	3(1)
C(16)	35(1)	35(1)	42(2)	-13(1)	7(1)	6(1)
C(17)	32(1)	28(1)	56(2)	-2(1)	4(1)	5(1)
C(18)	33(1)	29(1)	44(2)	7(1)	1(1)	2(1)
C(19)	30(1)	31(1)	29(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(20)	25(1)	30(1)	34(1)	-8(1)	4(1)	-2(1)
C(21)	23(1)	24(1)	34(1)	-2(1)	5(1)	2(1)
C(22)	30(1)	29(1)	42(2)	-4(1)	7(1)	-4(1)
C(23)	32(1)	31(1)	55(2)	7(1)	10(1)	-5(1)
C(24)	32(1)	38(2)	41(2)	15(1)	8(1)	8(1)
C(25)	32(1)	40(2)	29(1)	5(1)	1(1)	3(1)
C(26)	24(1)	31(1)	34(1)	3(1)	4(1)	-1(1)
C(27)	23(1)	24(1)	23(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
C(28)	24(1)	36(1)	30(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
C(29)	36(1)	40(2)	35(2)	5(1)	12(1)	1(1)
C(30)	44(1)	36(1)	24(1)	4(1)	4(1)	9(1)
C(31)	39(1)	37(1)	27(1)	-1(1)	-6(1)	4(1)
C(32)	28(1)	30(1)	30(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(33)	51(2)	65(2)	55(2)	28(2)	9(1)	-2(2)
C(34)	36(1)	52(2)	44(2)	13(1)	11(1)	10(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi \mathbf{h}^T \mathbf{a}^* \mathbf{2U}(\mathbf{11}) + \dots + 2 \mathbf{hka}^* \mathbf{b}^* \mathbf{U}(\mathbf{12})$$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-10c**

atom	x	y	z	U (eq)
H(2)	4212	2655	2145	38
H(3)	5157	3531	1567	47
H(4)	3595	4156	728	47
H(5)	1069	3890	439	47
H(6)	74	3033	1044	38
H(8)	-508	1754	3340	46
H(9)	-356	1831	4697	53
H(10)	1673	2320	5387	53
H(11)	3572	2730	4721	72
H(12)	3424	2669	3350	57
H(13A)	3486	1636	1751	29
H(13B)	2927	1248	2469	29
H(15)	3031	175	183	36
H(16)	4193	-800	262	45
H(17)	4444	-1345	1446	46
H(18)	3504	-924	2544	43
H(19)	2312	39	2475	36
H(20A)	-343	-14.0000	1312	36
H(20B)	-1868	379	1200	36
H(22)	-3007	-478	1908	40
H(23)	-3603	-858	3105	47
H(25)	-392	220	4231	40
H(26)	243	597	3032	35
H(28)	3634	1663	392	36
H(29)	3504	1978	-915	44
H(30)	1394	1735	-1780	42
H(31)	-602	1191	-1337	42
H(32)	-521	903	-18	35
H(33A)	-1625	-803.0001	4850	85
H(33B)	-3312	-905	4461	85
H(33C)	-2833.0002	-255	4871	85
H(34A)	6769	734	3425	52
H(34B)	5579	983	2734	52

I-4- Complexe palladium I-10c

Table S2-1. Crystal data for I-10c

Compound <b>5c</b>	
Molecular formula	C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> NP <sub>2</sub> Pd
Molecular weight	652.78
Crystal habit	orange needle
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.16x0.14
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
a(Å)	11.3600(10)
b(Å)	14.8220(10)
c(Å)	17.0950(10)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	105.1700(10)
$\gamma$ (°)	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	2778.1(3)
Z	4
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.561
F(000)	1320
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0.998
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8104 min, 0.8730 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum $\theta$	29.99
HKL ranges	-15 15 ; -19 20 ; -24 24
Reflections measured	14300
Unique data	8054
Rint	0.0224
Reflections used	6288
Criterion	I > 2 $\sigma$ (I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	334
Reflections / parameter	18
wR2	0.0939
R1	0.0341
Weights a, b	0.0484 ; 0.0000
GoF	1.019
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.096(0.092) / -1.123(0.092)

Table S2-2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for I-10c

atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	1249(1)	3062(1)	2450(1)	17(1)
Cl(1)	-755(1)	3042(1)	1698(1)	25(1)
Cl(2)	1955(1)	2919(1)	1270(1)	21(1)
P(1)	554(1)	3061(1)	3544(1)	17(1)
P(2)	3189(1)	2756(1)	4105(1)	19(1)
N(1)	3011(2)	3144(1)	3196(1)	20(1)
C(1)	-421(2)	3991(1)	3664(1)	20(1)
C(2)	25(2)	4873(1)	3672(1)	28(1)
C(3)	-702(2)	5604(2)	3728(1)	32(1)
C(4)	-1885(2)	5460(2)	3775(1)	32(1)
C(5)	-2334(2)	4600(2)	3777(2)	33(1)
C(6)	-1606(2)	3857(2)	3717(1)	27(1)
C(7)	-172(2)	2024(1)	3718(1)	20(1)
C(8)	-365(2)	1852(1)	4482(1)	25(1)
C(9)	-858(2)	1037(2)	4633(2)	31(1)
C(10)	-1170(2)	389(2)	4031(2)	33(1)
C(11)	-994(2)	556(2)	3274(2)	34(1)
C(12)	-493(2)	1373(1)	3116(1)	27(1)
C(13)	1900(2)	3192(1)	4413(1)	20(1)
C(14)	3147(2)	1544(1)	4195(1)	21(1)
C(15)	2615(2)	1033(1)	3512(1)	25(1)
C(16)	2498(2)	112(2)	3580(1)	29(1)
C(17)	2940(2)	-306(1)	4319(2)	29(1)
C(18)	3472(2)	200(2)	4998(1)	29(1)
C(19)	3574(2)	1130(1)	4947(1)	25(1)
C(20)	4582(2)	3129(1)	4795(1)	23(1)
C(21)	5679(2)	2675(2)	4825(2)	30(1)
C(22)	6759(2)	2980(2)	5333(2)	37(1)
C(23)	6766(2)	3710(2)	5826(2)	44(1)
C(24)	5702(3)	4160(2)	5806(2)	44(1)
C(25)	4609(2)	3877(2)	5292(1)	33(1)
C(26)	4016(2)	3158(2)	2844(1)	24(1)
C(27)	4726(2)	2410(2)	2806(2)	33(1)
C(28)	5700(2)	2461(2)	2456(2)	40(1)
C(29)	5951(2)	3257(2)	2126(2)	41(1)
C(30)	5242(2)	4009(2)	2142(2)	37(1)
C(31)	4283(2)	3968(2)	2503(1)	29(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table S2-3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-10c**

Pd(1)-N(1)	2.076(2)	Pd(1)-P(1)	2.2135(6)
Pd(1)-Cl(1)	2.3035(6)	Pd(1)-Cl(2)	2.3668(5)
P(1)-C(7)	1.805(2)	P(1)-C(1)	1.813(2)
P(1)-C(13)	1.842(2)	P(2)-N(1)	1.619(2)
P(2)-C(20)	1.797(2)	P(2)-C(13)	1.800(2)
P(2)-C(14)	1.804(2)	N(1)-C(26)	1.422(3)
C(1)-C(6)	1.387(3)	C(1)-C(2)	1.402(3)
C(2)-C(3)	1.380(3)	C(3)-C(4)	1.383(3)
C(4)-C(5)	1.374(3)	C(5)-C(6)	1.396(3)
C(7)-C(12)	1.388(3)	C(7)-C(8)	1.404(3)
C(8)-C(9)	1.383(3)	C(9)-C(10)	1.384(3)
C(10)-C(11)	1.382(3)	C(11)-C(12)	1.395(3)
C(14)-C(15)	1.390(3)	C(14)-C(19)	1.391(3)
C(15)-C(16)	1.380(3)	C(16)-C(17)	1.379(3)
C(17)-C(25)	1.382(3)	C(18)-C(19)	1.388(3)
C(20)-C(25)	1.392(3)	C(20)-C(21)	1.406(3)
C(21)-C(22)	1.381(3)	C(22)-C(23)	1.371(4)
C(23)-C(24)	1.373(4)	C(24)-C(25)	1.384(3)
C(26)-C(27)	1.384(3)	C(26)-C(31)	1.401(3)
C(27)-C(28)	1.391(3)	C(28)-C(29)	1.369(4)
C(29)-C(30)	1.381(4)	C(30)-C(31)	1.387(3)
N(1)-Pd(1)-P(1)	88.90(5)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.35(5)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	87.25(2)	N(1)-Pd(1)-Cl(2)	92.39(5)
P(1)-Pd(1)-Cl(2)	174.71(2)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	91.67(2)
C(7)-P(1)-C(1)	108.1(1)	C(7)-P(1)-C(13)	106.1(1)
C(1)-P(1)-C(13)	103.4(1)	C(7)-P(1)-Pd(1)	114.75(7)
C(1)-P(1)-Pd(1)	117.27(7)	C(13)-P(1)-Pd(1)	106.03(7)
N(1)-P(2)-C(20)	112.8(1)	N(1)-P(2)-C(13)	104.2(1)
C(20)-P(2)-C(13)	109.9(1)	N(1)-P(2)-C(14)	115.9(1)
C(20)-P(2)-C(14)	106.8(1)	C(13)-P(2)-C(14)	106.9(1)
C(26)-N(1)-P(2)	119.9(2)	C(26)-N(1)-Pd(1)	119.5(1)
P(2)-N(1)-Pd(1)	115.2(1)	C(6)-C(1)-C(2)	119.2(2)
C(6)-C(1)-P(1)	122.1(2)	C(2)-C(1)-P(1)	118.7(2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.7(2)	C(2)-C(1)-C(4)	119.5(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.2(2)
C(1)-C(6)-C(5)	119.7(2)	C(12)-C(7)-C(8)	119.3(2)
C(12)-C(7)-P(1)	120.8(2)	C(8)-C(7)-P(1)	119.8(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.1(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120.4(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.2(2)
C(7)-C(12)-C(11)	120.1(2)	P(2)-C(13)-P(1)	107.1(1)
C(15)-C(14)-C(19)	120.4(2)	C(15)-C(14)-P(2)	119.0(2)
C(19)-C(14)-P(2)	120.5(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.9(2)
C(17)-C(16)-C(15)	120.1(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.0(2)
C(17)-C(18)-C(19)	120.7(2)	C(18)-C(19)-C(14)	118.8(2)
C(25)-C(20)-C(21)	118.8(2)	C(25)-C(20)-P(2)	121.5(2)
C(21)-C(20)-P(2)	119.8(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.0(2)
C(23)-C(22)-C(21)	120.4(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.3(2)
C(23)-C(24)-C(25)	120.4(2)	C(24)-C(25)-C(20)	120.1(2)
C(27)-C(26)-C(31)	118.3(2)	C(27)-C(26)-N(1)	123.4(2)
C(31)-C(26)-N(1)	118.3(2)	C(26)-C(27)-C(28)	121.1(2)
C(29)-C(28)-C(27)	120.0(3)	C(28)-C(29)-C(30)	120.1(2)
C(29)-C(30)-C(31)	120.2(2)	C(30)-C(31)-C(26)	120.3(2)

Table S2-4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-10c**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	18(1)	18(1)	15(1)	1(1)	4(1)	0(1)
Cl(1)	19(1)	32(1)	21(1)	2(1)	0(1)	1(1)
Cl(2)	24(1)	27(1)	14(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
P(1)	17(1)	18(1)	16(1)	0(1)	5(1)	0(1)
P(2)	18(1)	21(1)	17(1)	0(1)	4(1)	0(1)
N(1)	18(1)	26(1)	17(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(1)	22(1)	20(1)	18(1)	1(1)	5(1)	3(1)
C(2)	28(1)	23(1)	34(1)	2(1)	13(1)	-1(1)
C(3)	42(2)	20(1)	36(1)	0(1)	15(1)	1(1)
C(4)	38(1)	32(1)	29(1)	-2(1)	11(1)	13(1)
C(5)	25(1)	34(1)	41(1)	-2(1)	12(1)	5(1)
C(6)	23(1)	25(1)	33(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
C(7)	19(1)	20(1)	22(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(8)	27(1)	26(1)	22(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C(9)	32(1)	31(1)	31(1)	5(1)	13(1)	-4(1)
C(10)	37(1)	23(1)	40(1)	2(1)	14(1)	-7(1)
C(11)	42(2)	25(1)	37(1)	-5(1)	14(1)	-7(1)
C(12)	34(1)	24(1)	26(1)	-1(1)	12(1)	-1(1)
C(13)	21(1)	20(1)	19(1)	-2(1)	5(1)	1(1)
C(14)	18(1)	22(1)	24(1)	0(1)	7(1)	0(1)
C(15)	24(1)	24(1)	25(1)	0(1)	4(1)	4(1)
C(16)	27(1)	25(1)	33(1)	-8(1)	6(1)	-1(1)
C(17)	30(1)	20(1)	41(1)	0(1)	16(1)	0(1)
C(18)	31(1)	27(1)	31(1)	8(1)	11(1)	2(1)
C(19)	25(1)	25(1)	27(1)	0(1)	10(1)	1(1)
C(20)	22(1)	25(1)	20(1)	4(1)	3(1)	-3(1)
C(21)	24(1)	32(1)	32(1)	4(1)	4(1)	1(1)
C(22)	23(1)	42(2)	40(2)	12(1)	-2(1)	-4(1)
C(23)	30(1)	51(2)	39(2)	13(1)	-8(1)	-17(1)
C(24)	44(2)	41(2)	38(2)	-9(1)	-3(1)	-11(1)
C(25)	32(1)	32(1)	32(1)	-5(1)	2(1)	-2(1)
C(26)	19(1)	37(1)	14(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
C(27)	31(1)	39(1)	32(1)	3(1)	14(1)	4(1)
C(28)	29(1)	57(2)	38(2)	-4(1)	15(1)	6(1)
C(29)	28(1)	65(2)	36(2)	-6(1)	16(1)	-9(1)
C(30)	32(1)	52(2)	31(1)	-1(1)	12(1)	-16(1)
C(31)	25(1)	37(1)	24(1)	-1(1)	8(1)	-6(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi \cdot \mathbf{h}^T \mathbf{a}^* \mathbf{2U}(11) + \dots + 2\pi \mathbf{h}^T \mathbf{a}^* \mathbf{b}^* \mathbf{U}(12)$

Table S2-5. Hydrogen Coordinates (Å x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **I-10c**

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	837	4970	3638	33
H(3)	-393.0000	6200	3734	38
H(4)	-2392	5960	3806	39
H(5)	-3143	4509	3820	40
H(6)	-1921	3263	3712	32
H(8)	-157	2295	4897	30
H(9)	-983	922	5151	37
H(10)	-1505	-170.0000	4138	39
H(11)	-1216	111	2860	40
H(12)	-370	1483	2595	33
H(13A)	2029	3837	4564	24
H(13B)	1787	2852	4887	24
H(15)	2333	1318	2999	30
H(16)	2113	-235.0000	3116	34
H(17)	2878	-942	4362	35
H(18)	3771	-91	5506	35
H(19)	3930	1478	5416	30
H(21)	5677	2158	4496	36
H(22)	7501	2681	5340	44
H(23)	7511	3906	6184	52
H(24)	5715	4669	6146	52
H(25)	3877	4194	5279	39
H(27)	4547	1852	3023	39
H(28)	6190	1944	2445	48
H(29)	6615	3291	1885	49
H(30)	5411	4558	1904	45
H(31)	3805	4490	2520	34

I-5- Complexe palladium I-10d

Table 1. Crystal data for **I-10d**

Compound <b>I-10d</b>	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> BrCl <sub>0.92</sub> Cl <sub>1.08</sub> NP <sub>2</sub> Pd, CHCl <sub>2</sub> , Cl
Molecular formula	
Molecular weight	793.06
Crystal habit	orange plate
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.14x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a(Å)	8.9450(10)
b(Å)	22.2100(10)
c(Å)	16.5950(10)
α(°)	90.00
β(°)	98.2000(10)
γ(°)	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	3263.2(4)
Z	4
d(g·cm <sup>-3</sup> )	1.614
F(000)	1586
μ(cm <sup>-1</sup> )	2.149
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6984 min, 0.8138 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.00
HKL ranges	-12 12 ; -31 31 ; -23 23
Reflections measured	17288
Unique data	9423
Rint	0.0234
Reflections used	7351
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	372
Reflections / parameter	19
wR2	0.1539
R1	0.0521
Weights a, b	0.0795 ; 6.6083
GoF	1.014
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.670(0.119) / -1.595(0.119)

Table 2. Atomic Coordinates ( $A \times 10^{-4}$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^{-3}$ ) for **I-10d**

atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	10628(1)	3518(1)	2795(1)	29(1)
Cl(1)	13300(10)	3737(4)	3267(6)	114(3)
Cl(2)	11220(20)	2608(7)	2190(10)	45(2)
Br(1)	13268(2)	3750(1)	3231(1)	34(1)
Br(2)	11330(10)	2580(4)	2244(5)	44(1)
P(1)	8262(1)	3267(1)	2357(1)	29(1)
P(2)	8201(1)	4244(1)	3498(1)	26(1)
N(1)	9829(3)	4317(1)	3212(2)	29(1)
C(1)	7075(4)	3886(2)	2645(2)	29(1)
C(2)	7851(4)	3198(2)	1260(2)	32(1)
C(3)	7571(6)	2648(2)	889(3)	43(1)
C(4)	7374(6)	2598(2)	45(3)	52(1)
C(5)	7424(6)	3099(2)	-428(3)	49(1)
C(6)	7684(7)	3661(3)	-64(3)	59(1)
C(7)	7926(7)	3708(2)	782(3)	52(1)
C(8)	7513(4)	2608(2)	2803(2)	32(1)
C(9)	8434(5)	2251(2)	3353(2)	38(1)
C(10)	7814(6)	1766(2)	3725(3)	50(1)
C(11)	6273(6)	1638(2)	3546(3)	54(1)
C(12)	5363(6)	2006(2)	3007(3)	52(1)
C(13)	5967(5)	2485(2)	2636(3)	41(1)
C(14)	8167(4)	3777(2)	4380(2)	28(1)
C(15)	9471(4)	3765(2)	4950(2)	37(1)
C(16)	9517(5)	3415(2)	5642(3)	48(1)
C(17)	8281(5)	3059(2)	5753(3)	43(1)
C(18)	7002(5)	3062(2)	5187(3)	39(1)
C(19)	6918(4)	3425(2)	4505(2)	33(1)
C(20)	7377(4)	4954(2)	3699(2)	28(1)
C(21)	7284(4)	5410(2)	3104(2)	34(1)
C(22)	6689(5)	5963(2)	3251(3)	40(1)
C(23)	6178(5)	6076(2)	3988(3)	39(1)
C(24)	6270(4)	5634(2)	4580(3)	36(1)
C(25)	6864(4)	5070(2)	4439(2)	32(1)
C(26)	10852(4)	4820(2)	3466(2)	32(1)
C(27)	11332(5)	5132(2)	2738(3)	39(1)
C(28)	12605(6)	5578(2)	2958(3)	52(1)
C(29)	13049(6)	5894(3)	2209(4)	70(2)
Cl(3)	3947(3)	3561(1)	859(1)	111(1)
Cl(4)	4605(5)	494(3)	894(3)	190(2)
Cl(5)	1543(3)	4469(2)	478(2)	132(1)
C(30)	2890(20)	4097(6)	1038(7)	230(10)

U(eq) is defined as  $1/3$  the trace of the  $U_{ij}$  tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-10d**

Pd(1)-N(1)	2.069(3)	Pd(1)-P(1)	2.209(1)
Pd(1)-Cl(2)	2.35(1)	Pd(1)-Br(2)	2.392(7)
Pd(1)-Br(1)	2.425(1)	Pd(1)-Cl(1)	2.452(8)
P(1)-C(2)	1.811(4)	P(1)-C(8)	1.811(4)
P(1)-C(1)	1.842(4)	P(2)-N(1)	1.603(3)
P(2)-C(20)	1.793(4)	P(2)-C(14)	1.797(4)
P(2)-C(1)	1.801(4)	N(1)-C(26)	1.467(5)
C(2)-C(3)	1.377(6)	C(2)-C(7)	1.389(6)
C(3)-C(4)	1.391(6)	C(4)-C(5)	1.367(7)
C(5)-C(6)	1.392(7)	C(6)-C(7)	1.394(7)
C(8)-C(9)	1.389(6)	C(8)-C(13)	1.398(6)
C(9)-C(10)	1.393(6)	C(10)-C(11)	1.397(7)
C(11)-C(12)	1.388(7)	C(12)-C(13)	1.379(7)
C(14)-C(15)	1.394(5)	C(14)-C(19)	1.403(5)
C(15)-C(16)	1.381(6)	C(16)-C(17)	1.394(6)
C(17)-C(18)	1.374(6)	C(18)-C(19)	1.383(6)
C(20)-C(21)	1.395(5)	C(20)-C(21)	1.408(5)
C(21)-C(22)	1.376(6)	C(22)-C(23)	1.387(6)
C(23)-C(24)	1.383(6)	C(24)-C(25)	1.394(5)
C(26)-C(27)	1.508(6)	C(27)-C(28)	1.514(6)
C(28)-C(29)	1.529(7)	Cl(3)-C(30)	1.58(1)
Cl(4)-C(30)	2.13(2)	Cl(5)-C(30)	1.64(1)
N(1)-Pd(1)-P(1)	88.1(1)	N(1)-Pd(1)-Cl(2)	171.9(6)
P(1)-Pd(1)-Cl(2)	84.6(5)	N(1)-Pd(1)-Br(2)	174.8(3)
P(1)-Pd(1)-Br(2)	86.8(2)	Cl(2)-Pd(1)-Br(2)	3.2(8)
N(1)-Pd(1)-Br(1)	94.9(1)	P(1)-Pd(1)-Br(1)	176.92(5)
Cl(2)-Pd(1)-Br(1)	92.4(5)	Br(2)-Pd(1)-Br(1)	90.2(2)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	95.1(2)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	176.7(2)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	92.3(5)	Br(2)-Pd(1)-Cl(1)	90.0(3)
Br(1)-Pd(1)-Cl(1)	1.5(3)	C(2)-P(1)-C(8)	108.0(2)
C(2)-P(1)-C(1)	106.4(2)	C(8)-P(1)-C(1)	103.6(2)
C(2)-P(1)-Pd(1)	113.6(1)	C(8)-P(1)-Pd(1)	117.5(1)
C(1)-P(1)-Pd(1)	106.7(1)	N(1)-P(2)-C(20)	112.3(2)
N(1)-P(2)-C(14)	114.9(2)	C(20)-P(2)-C(14)	107.5(2)
N(1)-P(2)-C(1)	104.1(2)	C(20)-P(2)-C(1)	109.6(2)
C(14)-P(2)-C(1)	108.2(2)	C(26)-N(1)-P(2)	123.3(2)
C(26)-N(1)-Pd(1)	121.2(2)	P(2)-N(1)-Pd(1)	112.5(2)
P(2)-C(1)-P(1)	104.8(2)	C(3)-C(2)-C(7)	119.3(4)
C(3)-C(2)-P(1)	121.5(3)	C(7)-C(2)-P(1)	119.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.7(4)	C(5)-C(4)-C(3)	120.2(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.9(4)	C(5)-C(6)-C(7)	119.8(5)
C(2)-C(7)-C(6)	120.1(4)	C(9)-C(8)-C(13)	119.7(4)
C(9)-C(8)-P(1)	120.8(3)	C(13)-C(8)-P(1)	119.3(3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.8(4)	C(9)-C(10)-C(11)	120.4(4)
C(12)-C(11)-C(10)	119.2(4)	C(13)-C(12)-C(11)	120.8(5)
C(12)-C(13)-C(8)	120.1(4)	C(15)-C(14)-C(19)	119.7(4)
C(15)-C(14)-P(2)	117.0(3)	C(19)-C(14)-P(2)	123.3(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.9(4)	C(15)-C(16)-C(17)	120.0(4)
C(18)-C(17)-C(16)	120.4(4)	C(17)-C(18)-C(19)	120.4(4)
C(18)-C(19)-C(14)	119.7(4)	C(25)-C(20)-C(21)	119.4(3)
C(25)-C(20)-P(2)	121.5(3)	C(21)-C(20)-P(2)	119.1(3)
C(22)-C(21)-C(20)	120.2(4)	C(21)-C(22)-C(23)	120.2(4)

C (24)-C (23)-C (22)	120.3 (4)	C (23)-C (24)-C (25)	120.2 (4)
C (24)-C (25)-C (20)	119.7 (4)	N (1)-C (26)-C (27)	110.9 (3)
C (26)-C (27)-C (28)	113.4 (4)	C (27)-C (28)-C (29)	112.2 (4)
Cl (3)-C (30)-Cl (5)	134 (1)	Cl (3)-C (30)-Cl (4)	91.3 (8)
Cl (5)-C (30)-Cl (4)	94.7 (6)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-10d**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	24(1)	35(1)	28(1)	-5(1)	5(1)	3(1)
Cl(1)	77(5)	151(7)	112(6)	-23(5)	8(4)	5(4)
Cl(2)	40(3)	47(4)	47(3)	-21(4)	3(2)	13(2)
Br(1)	14(1)	51(1)	37(1)	-13(1)	2(1)	4(1)
Br(2)	39(2)	46(2)	49(2)	-4(1)	11(2)	12(1)
P(1)	27(1)	31(1)	28(1)	-5(1)	3(1)	2(1)
P(2)	23(1)	29(1)	25(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
N(1)	26(1)	30(2)	30(2)	-5(1)	6(1)	0(1)
C(1)	24(2)	33(2)	30(2)	-3(1)	2(1)	2(1)
C(2)	32(2)	41(2)	24(2)	-4(1)	4(1)	-2(2)
C(3)	60(3)	35(2)	33(2)	4(2)	4(2)	1(2)
C(4)	71(3)	48(3)	35(2)	-11(2)	5(2)	-10(2)
C(5)	53(3)	65(3)	29(2)	-4(2)	6(2)	-14(2)
C(6)	86(4)	57(3)	36(2)	6(2)	15(2)	-16(3)
C(7)	80(4)	41(2)	38(2)	-5(2)	14(2)	-14(2)
C(8)	32(2)	32(2)	30(2)	-5(1)	3(1)	1(1)
C(9)	41(2)	38(2)	34(2)	4(2)	4(2)	2(2)
C(10)	61(3)	45(3)	43(2)	11(2)	6(2)	5(2)
C(11)	62(3)	52(3)	49(3)	10(2)	13(2)	-10(2)
C(12)	43(2)	59(3)	56(3)	4(2)	9(2)	-12(2)
C(13)	34(2)	45(2)	43(2)	1(2)	3(2)	-4(2)
C(14)	25(2)	31(2)	27(2)	-1(1)	4(1)	4(1)
C(15)	28(2)	49(2)	35(2)	7(2)	3(2)	-2(2)
C(16)	35(2)	67(3)	39(2)	16(2)	-3(2)	2(2)
C(17)	44(2)	50(2)	38(2)	16(2)	11(2)	9(2)
C(18)	37(2)	40(2)	41(2)	-1(2)	14(2)	0(2)
C(19)	31(2)	36(2)	34(2)	-2(1)	7(2)	-1(1)
C(20)	25(2)	29(2)	29(2)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(21)	33(2)	38(2)	32(2)	1(2)	7(2)	3(2)
C(22)	36(2)	34(2)	50(2)	7(2)	9(2)	4(2)
C(23)	33(2)	29(2)	56(3)	-7(2)	8(2)	2(2)
C(24)	34(2)	39(2)	37(2)	-11(2)	3(2)	3(2)
C(25)	31(2)	37(2)	27(2)	-3(1)	4(1)	0(1)
C(26)	28(2)	36(2)	33(2)	-7(2)	4(1)	-3(1)
C(27)	31(2)	45(2)	32(2)	3(2)	3(2)	-7(2)
C(28)	43(2)	51(3)	61(3)	5(2)	6(2)	-15(2)
C(29)	45(3)	69(4)	93(4)	38(3)	1(3)	-11(2)
Cl(3)	108(2)	168(2)	57(1)	3(1)	10(1)	33(2)
Cl(4)	199(4)	116(2)	249(5)	23(3)	14(3)	33(2)
Cl(5)	82(1)	180(3)	126(2)	-47(2)	-11(1)	31(2)
C(30)	410(20)	190(10)	111(8)	77(8)	160(10)	200(20)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi i^2 [h^2 a^{*2} u(11) + \dots + 2 h k a^* b^* u(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-10d**

atom	x	y	z	U (eq)
H (1A)	6830	4173	2189	35
H (1B)	6122	3729	2802	35
H (3)	7512	2298	1213	51
H (4)	7203	2214	-204	62
H (5)	7281	3064	-1004	59
H (6)	7697	4012	-391	71
H (7)	8142	4089	1033	63
H (9)	9482	2336	3476	46
H (10)	8444	1522	4102	60
H (11)	5855	1303	3791	64
H (12)	4310	1926	2891	63
H (13)	5332	2733	2266	49
H (15)	10326	3996	4864	44
H (16)	10391	3418	6041	58
H (17)	8324	2812	6224	52
H (18)	6169	2814	5264	46
H (19)	6020	3436	4124	40
H (21)	7633	5334	2599	41
H (22)	6628	6269	2848	48
H (23)	5763	6458	4086	47
H (24)	5927	5715	5085	44
H (25)	6918	4766	4844	38
H (26A)	11756	4668	3820	39
H (26B)	10337	5112	3784	39
H (27A)	10451	5346	2440	47
H (27B)	11655	4825	2367	47
H (28A)	13496	5364	3246	62
H (28B)	12290	5883	3334	62
H (29A)	13521	5603	1879	105
H (29B)	13766	6219	2383	105
H (29C)	12146	6063	1885	105
H (30)	2699	4084	1617	272

I-6- Complexe palladium I-10e

Table S3-1. Crystal data for I-10e

Compound <b>I-10e</b>	
Molecular formula	C <sub>33</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> NP <sub>2</sub> Pd
Molecular weight	680.83
Crystal habit	orange plate
Crystal dimensions (mm)	0.20x0.16x0.05
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a (Å)	12.3350(10)
b (Å)	13.6480(10)
c (Å)	17.6430(10)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	2970.2 (4)
Z	4
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.523
F (000)	1384
μ (cm <sup>-1</sup> )	0.937
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8348 min, 0.9547 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-17 17 ; -19 19 ; -24 24
Reflections measured	8575
Unique data	8575
Rint	0.0000
Reflections used	7398
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	354
Reflections / parameter	20
wR2	0.0819
R1	0.0337
Flack's parameter	-0.022(19)
Weights a, b	0.0427 ; 0.0000
GoF	1.008
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.857(0.087) / -0.923(0.087)

Table S3-2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **I-10e**

atom	x	y	z	U (eq)
Pd(1)	3166(1)	32(1)	2246(1)	20(1)
Cl(1)	4993(1)	-17(1)	1919(1)	24(1)
Cl(2)	2680(1)	-155(1)	956(1)	31(1)
P(1)	1443(1)	-558(1)	3333(1)	21(1)
P(2)	3648(1)	89(1)	3471(1)	20(1)
N(9)	1535(2)	77(2)	2573(1)	22(1)
C(1)	2397(2)	-82(2)	4017(1)	23(1)
C(2)	122(2)	-537(2)	3773(2)	23(1)
C(3)	23(2)	-263(2)	4533(2)	28(1)
C(4)	-995(2)	-220(2)	4868(2)	34(1)
C(5)	-1909(3)	-443(2)	4448(2)	36(1)
C(6)	-1806(3)	-740(2)	3704(2)	36(1)
C(7)	-799(2)	-793(2)	3366(2)	30(1)
C(8)	1810(2)	-1802(2)	3116(2)	22(1)
C(9)	1673(2)	-2148(2)	2381(2)	27(1)
C(10)	1945(3)	-3114(2)	2211(2)	33(1)
C(11)	2351(2)	-3722(2)	2767(2)	35(1)
C(12)	2483(3)	-3376(2)	3498(2)	35(1)
C(13)	2213(2)	-2419(2)	3679(2)	28(1)
C(14)	4494(2)	-914(2)	3793(2)	23(1)
C(15)	4735(2)	-1701(2)	3320(2)	27(1)
C(16)	5301(3)	-2496(2)	3599(2)	33(1)
C(17)	5635(3)	-2509(2)	4333(2)	39(1)
C(18)	5410(3)	-1736(2)	4813(2)	44(1)
C(19)	4839(3)	-933(2)	4550(2)	34(1)
C(20)	4249(2)	1202(2)	3855(2)	22(1)
C(21)	5156(2)	1605(2)	3495(2)	28(1)
C(22)	5614(3)	2453(2)	3760(2)	32(1)
C(23)	5192(3)	2917(2)	4387(2)	32(1)
C(24)	4302(3)	2520(2)	4752(2)	32(1)
C(25)	3828(2)	1666(2)	4488(2)	29(1)
C(26)	885(2)	1001(2)	2501(2)	24(1)
C(27)	614(3)	1204(2)	1682(2)	32(1)
C(28)	1405(2)	1882(2)	2888(2)	25(1)
C(29)	2340(2)	2315(2)	2610(2)	29(1)
C(30)	2788(3)	3126(2)	2961(2)	35(1)
C(31)	2291(3)	3534(2)	3583(2)	38(1)
C(32)	1355(3)	3114(2)	3875(2)	40(1)
C(33)	920(3)	2287(2)	3533(2)	32(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table S3-3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-10a**

Pd(1)-N(9)	2.094(2)	Pd(1)-P(2)	2.2425(6)	C(21)-C(22)-C(23)	120.5(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119.6(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.3265(6)	Pd(1)-Cl(2)	2.3687(7)	C(23)-C(24)-C(25)	120.5(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.9(3)
Pd(1)-P(1)	2.9742(7)	P(1)-N(9)	1.601(2)	N(9)-C(26)-C(27)	110.8(2)	N(9)-C(26)-C(28)	113.6(2)
P(1)-C(8)	1.799(3)	P(1)-C(2)	1.805(3)	C(27)-C(26)-C(28)	112.1(2)	C(29)-C(28)-C(33)	118.4(3)
P(1)-C(1)	1.805(3)	P(2)-C(14)	1.813(3)	C(29)-C(28)-C(26)	121.8(3)	C(33)-C(28)-C(26)	119.8(3)
P(2)-C(20)	1.820(3)	P(2)-C(1)	1.834(2)	C(30)-C(29)-C(28)	121.0(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120.1(3)
N(9)-C(26)	1.499(3)	C(2)-C(7)	1.388(4)	C(30)-C(31)-C(32)	120.1(3)	C(33)-C(32)-C(31)	119.7(3)
C(2)-C(3)	1.398(4)	C(3)-C(4)	1.389(4)	C(32)-C(33)-C(28)	120.6(3)		
C(4)-C(5)	1.383(4)	C(5)-C(6)	1.379(4)				
C(6)-C(7)	1.380(4)	C(8)-C(9)	1.391(4)				
C(8)-C(13)	1.393(4)	C(9)-C(10)	1.393(4)				
C(10)-C(11)	1.379(4)	C(11)-C(12)	1.384(5)				
C(12)-C(13)	1.385(4)	C(14)-C(15)	1.392(4)				
C(14)-C(19)	1.401(4)	C(15)-C(16)	1.381(4)				
C(16)-C(17)	1.360(5)	C(17)-C(18)	1.382(5)				
C(18)-C(19)	1.383(4)	C(20)-C(25)	1.385(4)				
C(20)-C(21)	1.399(4)	C(21)-C(22)	1.369(4)				
C(22)-C(23)	1.377(4)	C(23)-C(24)	1.383(4)				
C(24)-C(25)	1.385(4)	C(26)-C(27)	1.508(4)				
C(26)-C(28)	1.525(4)	C(28)-C(29)	1.386(4)				
C(28)-C(33)	1.398(4)	C(29)-C(30)	1.383(4)				
C(30)-C(31)	1.375(5)	C(31)-C(32)	1.388(5)				
C(32)-C(33)	1.388(4)						
N(9)-Pd(1)-P(2)	89.35(6)	N(9)-Pd(1)-Cl(1)	178.39(6)				
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	89.04(2)	N(9)-Pd(1)-Cl(2)	91.37(6)				
P(2)-Pd(1)-Cl(2)	175.78(3)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	90.23(2)				
N(9)-Pd(1)-P(1)	31.10(6)	P(2)-Pd(1)-P(1)	65.02(2)				
Cl(1)-Pd(1)-P(1)	147.62(2)	Cl(2)-Pd(1)-P(1)	114.17(2)				
N(9)-P(1)-C(8)	108.3(1)	N(9)-P(1)-C(2)	114.6(1)				
C(8)-P(1)-C(2)	109.5(1)	N(9)-P(1)-C(1)	108.6(1)				
C(8)-P(1)-C(1)	108.5(1)	C(2)-P(1)-C(1)	107.2(1)				
N(9)-P(1)-Pd(1)	42.49(8)	C(8)-P(1)-Pd(1)	86.4(1)				
C(2)-P(1)-Pd(1)	156.7(1)	C(1)-P(1)-Pd(1)	82.37(8)				
C(14)-P(2)-C(20)	106.2(1)	C(14)-P(2)-C(1)	102.9(1)				
C(20)-P(2)-C(1)	104.7(1)	C(14)-P(2)-Pd(1)	115.3(1)				
C(20)-P(2)-Pd(1)	119.7(1)	C(1)-P(2)-Pd(1)	106.14(8)				
C(26)-N(9)-P(1)	119.2(2)	C(26)-N(9)-Pd(1)	121.0(2)				
P(1)-N(9)-Pd(1)	106.4(1)	P(1)-C(1)-P(2)	104.1(1)				
C(7)-C(2)-C(3)	119.5(3)	C(7)-C(2)-P(1)	120.8(2)				
C(3)-C(2)-P(1)	119.7(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.8(3)				
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.0(3)				
C(5)-C(6)-C(7)	120.7(3)	C(6)-C(7)-C(2)	120.0(3)				
C(9)-C(8)-C(13)	120.2(2)	C(9)-C(8)-P(1)	119.2(2)				
C(13)-C(8)-P(1)	120.6(2)	C(8)-C(9)-C(10)	119.5(3)				
C(11)-C(10)-C(9)	120.3(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(3)				
C(11)-C(12)-C(13)	120.5(3)	C(12)-C(13)-C(8)	119.5(3)				
C(15)-C(14)-C(19)	119.4(3)	C(15)-C(14)-P(2)	121.2(2)				
C(19)-C(14)-P(2)	119.2(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.0(3)				
C(17)-C(16)-C(15)	120.2(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120.9(3)				
C(17)-C(18)-C(19)	120.0(3)	C(18)-C(19)-C(14)	119.4(3)				
C(25)-C(20)-C(21)	119.0(2)	C(25)-C(20)-P(2)	121.9(2)				
C(21)-C(20)-P(2)	119.0(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.5(3)				



Table S3-4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-10e**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	21(1)	23(1)	17(1)	0(1)	1(1)	0(1)
Cl(1)	21(1)	25(1)	24(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
Cl(2)	31(1)	45(1)	17(1)	-2(1)	0(1)	6(1)
P(1)	20(1)	23(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
P(2)	20(1)	23(1)	19(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
N(9)	20(1)	25(1)	21(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(1)	23(1)	27(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	21(1)	24(1)	23(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
C(3)	26(1)	32(1)	26(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(4)	30(2)	44(2)	27(1)	-7(1)	11(1)	-4(1)
C(5)	26(2)	47(2)	36(2)	-5(1)	7(1)	-5(1)
C(6)	26(2)	47(2)	33(2)	-3(1)	2(1)	-8(1)
C(7)	24(2)	39(2)	26(2)	-2(1)	1(1)	-4(1)
C(8)	19(1)	23(1)	24(1)	0(1)	0(1)	-4(1)
C(9)	25(2)	29(1)	26(2)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(10)	32(2)	33(1)	35(2)	-9(1)	5(2)	-3(1)
C(11)	30(2)	25(1)	52(2)	1(1)	7(2)	-1(1)
C(12)	32(2)	27(1)	45(2)	8(1)	-4(2)	1(1)
C(13)	29(2)	30(1)	25(1)	4(1)	-1(1)	-3(1)
C(14)	22(1)	26(1)	22(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(15)	25(2)	27(1)	28(2)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(16)	33(2)	25(1)	42(2)	-3(1)	9(2)	2(1)
C(17)	34(2)	38(2)	45(2)	12(2)	4(2)	11(1)
C(18)	45(2)	53(2)	32(2)	9(2)	-7(2)	16(2)
C(19)	37(2)	38(2)	27(2)	-1(1)	-3(1)	13(1)
C(20)	23(2)	23(1)	21(1)	-2(1)	-4(1)	-2(1)
C(21)	28(2)	32(1)	24(2)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(22)	34(2)	29(1)	32(2)	-1(1)	3(1)	-8(1)
C(23)	38(2)	27(1)	31(2)	0(1)	-6(1)	-4(1)
C(24)	34(2)	34(1)	29(2)	-8(1)	-2(1)	-1(1)
C(25)	29(2)	33(1)	24(1)	-2(1)	0(1)	-4(1)
C(26)	21(1)	26(1)	25(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
C(27)	31(2)	35(2)	31(2)	0(1)	-6(1)	6(1)
C(28)	22(1)	25(1)	26(2)	4(1)	1(1)	4(1)
C(29)	26(2)	29(1)	32(2)	4(1)	2(1)	3(1)
C(30)	28(2)	31(1)	46(2)	9(1)	-5(2)	-3(1)
C(31)	48(2)	30(1)	37(2)	0(1)	-13(2)	-6(1)
C(32)	49(2)	36(2)	35(2)	-9(1)	4(2)	-1(2)
C(33)	34(2)	32(2)	30(2)	-2(1)	5(1)	-4(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi \mathbf{h}^T \mathbf{a}^* \mathbf{2U}(11) + \dots + 2\pi \mathbf{h} \mathbf{k} \mathbf{a}^* \mathbf{b}^* \mathbf{U}(12)$$

Table S3-5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-10e**

atom	x	y	z	U (eq)
H(1A)	2509	-553	4436	27
H(1B)	2140	548	4229	27
H(3)	651	-105	4821	34
H(4)	-1064	-38	5385	41
H(5)	-2608	-392	4671	44
H(6)	-2435	-908.9999	3422	43
H(7)	-736	-1005	2855	36
H(9)	1395	-1728	1997	32
H(10)	1851	-3353.9998	1710	40
H(11)	2541	-4379	2647	42
H(12)	2761	-3799	3880	42
H(13)	2301	-2185	4182	34
H(15)	4509	-1691	2805	32
H(16)	5457	-3035	3277	40
H(17)	6027	-3058	4519	47
H(18)	5648	-1755	5325	52
H(19)	4682	-400	4878	41
H(21)	5457	1289	3064	34
H(22)	6227	2722	3510	38
H(23)	5510	3506	4568	38
H(24)	4013	2836	5188	39
H(25)	3216	1399	4741	34
H(26)	181	879	2766	29
H(27A)	1284	1324	1399	48
H(27B)	145	1782	1650	48
H(27C)	238	637	1465	48
H(29)	2679	2050	2172	35
H(30)	3441	3402	2771	42
H(31)	2588	4103	3813	46
H(32)	1014	3391	4308	48
H(33)	286	1993	3738	39

I-7- Complexe platine I-11e

Table 1. Crystal data for I-11e

Compound <b>I-11e</b>	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> BrClNPt <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molecular formula	
Molecular weight	971.01
Crystal habit	yellow plate
Crystal dimensions (mm)	0.20x0.18x0.05
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub>
a (Å)	8.5010 (10)
b (Å)	16.3370 (10)
c (Å)	13.5450 (10)
α (°)	90.00
β (°)	94.0500 (10)
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	1876.4 (3)
Z	2
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.719
F(000)	956
μ (cm <sup>-1</sup> )	5.134
Absorption corrections	multi-scan ; 0.4266 min, 0.7834 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0 (1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-11 11 ; -22 20 ; -19 19
Reflections measured	10110
Unique data	10110
Rint	0.0000
Reflections used	9116
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	400
Reflections / parameter	22
wR2	0.1001
R1	0.0390
Flack's parameter	0.016 (5)
Weights a, b	0.0641 ; 0.0000
GoF	1.005
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.405 (0.157) / -2.506 (0.157)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **I-11e**

atom	x	y	z	U (eq)
Pt (1)	-218 (1)	2014 (1)	421 (1)	20 (1)
Cl (1)	-2637 (1)	1632 (1)	-423 (1)	26 (1)
Br (1)	-1542 (1)	2090 (1)	1959 (1)	35 (1)
P (1)	2639 (2)	1739 (1)	-774 (1)	20 (1)
P (2)	2085 (2)	2262 (1)	1212 (1)	21 (1)
N (1)	843 (4)	2032 (5)	-925 (3)	22 (1)
C (1)	3557 (6)	2291 (4)	278 (4)	24 (1)
C (2)	7 (6)	2432 (4)	-1769 (4)	25 (1)
C (3)	-230 (7)	1858 (4)	-2657 (4)	33 (2)
C (4)	761 (6)	3265 (4)	-2007 (4)	27 (1)
C (5)	951 (7)	3835 (4)	-1242 (4)	30 (1)
C (6)	1606 (8)	4598 (4)	-1391 (6)	41 (2)
C (7)	2080 (8)	4795 (5)	-2324 (7)	46 (2)
C (8)	1890 (10)	4246 (5)	-3095 (7)	56 (2)
C (9)	1218 (8)	3462 (4)	-2951 (5)	35 (1)
C (10)	3774 (5)	1912 (5)	-1829 (4)	22 (1)
C (11)	4441 (7)	2677 (4)	-1982 (5)	32 (1)
C (12)	5329 (7)	2794 (4)	-2801 (5)	37 (2)
C (13)	5520 (7)	2172 (6)	-3455 (5)	44 (2)
C (14)	4860 (8)	1401 (5)	-3308 (5)	40 (2)
C (15)	4003 (7)	1277 (4)	-2496 (5)	31 (1)
C (16)	2777 (6)	671 (3)	-492 (4)	23 (1)
C (17)	1567 (7)	143 (4)	-857 (5)	28 (1)
C (18)	1718 (7)	-701 (4)	-709 (5)	34 (1)
C (19)	2998 (7)	-1004 (4)	-175 (5)	36 (1)
C (20)	4155 (7)	-497 (4)	206 (5)	36 (1)
C (21)	4080 (6)	341 (3)	41 (4)	26 (1)
C (22)	2778 (6)	1465 (4)	2055 (4)	24 (1)
C (23)	1931 (8)	732 (4)	2094 (5)	32 (2)
C (24)	2489 (8)	103 (4)	2721 (5)	38 (2)
C (25)	3869 (8)	212 (5)	3316 (5)	42 (2)
C (26)	4684 (8)	929 (5)	3285 (5)	40 (2)
C (27)	4182 (7)	1556 (4)	2653 (5)	32 (1)
C (28)	2317 (7)	3218 (4)	1909 (5)	25 (1)
C (29)	2024 (8)	3233 (4)	2880 (5)	38 (1)
C (30)	2050 (10)	3978 (5)	3395 (6)	52 (2)
C (31)	2360 (10)	4692 (5)	2909 (6)	50 (2)
C (32)	2644 (8)	4685 (4)	1929 (6)	40 (2)
C (33)	2629 (7)	3948 (4)	1412 (5)	30 (1)
Cl (2)	1623 (2)	1643 (2)	-5087 (1)	57 (1)
Cl (3)	-1583 (2)	1024 (2)	-5046 (2)	65 (1)
C (34)	100 (10)	1049 (6)	4312 (6)	55 (2)
O (1)	1320 (10)	-833 (8)	5260 (10)	131 (4)
C (35)	2190 (10)	-450 (8)	-3850 (10)	85 (3)
C (36)	6470 (10)	3960 (8)	3430 (10)	81 (3)
C (37)	6570 (20)	3300 (10)	4230 (10)	127 (6)
C (38)	1830 (20)	-1480 (10)	5160 (10)	115 (5)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-11e**[illegible]

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

$$1: x, y, z$$
$$2: -x, \quad y+1/2, \quad -z$$

N (1)-Pt (1)-P (2)	89.9 (1)	N (1)-Pt (1)-Cl (1)	89.8 (1)
P (2)-Pt (1)-Cl (1)	175.28 (5)	N (1)-Pt (1)-Br (1)	175.8 (2)
P (2)-Pt (1)-Br (1)	91.29 (4)	Cl (1)-Pt (1)-Br (1)	89.35 (4)
N (1)-P (1)-C (16)	111.5 (3)	N (1)-P (1)-C (10)	114.3 (2)
C (16)-P (1)-C (10)	107.0 (3)	N (1)-P (1)-C (1)	107.8 (3)
C (16)-P (1)-C (1)	107.4 (3)	C (10)-P (1)-C (1)	108.6 (3)
C (22)-P (2)-C (28)	105.8 (3)	C (22)-P (2)-C (1)	104.3 (2)
C (28)-P (2)-C (1)	106.2 (3)	C (22)-P (2)-Pt (1)	114.5 (2)
C (28)-P (2)-Pt (1)	117.9 (2)	C (1)-P (2)-Pt (1)	107.1 (2)
C (2)-N (1)-P (1)	130.0 (3)	C (2)-N (1)-Pt (1)	118.3 (3)
P (1)-N (1)-Pt (1)	110.6 (2)	P (1)-C (1)-P (2)	104.6 (3)
N (1)-C (2)-C (3)	111.8 (5)	N (1)-C (2)-C (4)	111.8 (5)
C (3)-C (2)-C (4)	114.2 (5)	C (5)-C (4)-C (9)	120.1 (6)
C (5)-C (4)-C (2)	117.4 (5)	C (9)-C (4)-C (2)	122.5 (5)
C (6)-C (5)-C (4)	121.2 (6)	C (5)-C (6)-C (7)	119.1 (7)
C (8)-C (7)-C (6)	120.8 (7)	C (7)-C (8)-C (9)	120.6 (7)
C (4)-C (9)-C (8)	118.2 (7)	C (11)-C (10)-C (15)	119.5 (5)
C (11)-C (10)-P (1)	120.3 (5)	C (15)-C (10)-P (1)	120.2 (5)
C (10)-C (11)-C (12)	119.2 (6)	C (13)-C (12)-C (11)	120.6 (6)
C (12)-C (13)-C (14)	120.7 (6)	C (15)-C (14)-C (13)	119.1 (7)
C (14)-C (13)-C (10)	120.9 (6)	C (17)-C (16)-C (17)	118.8 (5)
C (21)-C (16)-P (1)	121.9 (4)	C (21)-C (16)-P (1)	119.2 (4)
C (18)-C (17)-C (16)	119.8 (6)	C (19)-C (18)-C (17)	119.9 (6)
C (18)-C (19)-C (20)	120.7 (6)	C (19)-C (20)-C (21)	121.1 (6)
C (20)-C (21)-C (16)	119.5 (5)	C (23)-C (22)-C (27)	119.2 (6)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-11e**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt(1)	18(1)	17(1)	27(1)	1(1)	4(1)	0(1)
Cl(1)	15(1)	27(1)	35(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
Br(1)	32(1)	39(1)	35(1)	4(1)	14(1)	5(1)
P(1)	19(1)	17(1)	23(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
P(2)	21(1)	17(1)	25(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
N(1)	18(2)	13(2)	36(2)	2(3)	5(1)	-1(3)
C(1)	21(2)	25(2)	25(3)	1(2)	1(2)	-2(2)
C(2)	22(2)	29(3)	25(3)	2(2)	2(2)	4(2)
C(3)	32(3)	34(5)	33(3)	-3(2)	-1(2)	0(2)
C(4)	23(2)	24(3)	33(3)	5(2)	-1(2)	3(2)
C(5)	31(3)	28(3)	30(3)	0(2)	2(2)	6(2)
C(6)	35(3)	21(3)	67(5)	-1(3)	-3(3)	2(2)
C(7)	39(4)	26(3)	74(5)	14(3)	9(3)	4(3)
C(8)	51(4)	46(5)	73(6)	42(4)	23(4)	9(3)
C(9)	42(3)	34(3)	31(3)	7(2)	8(2)	8(3)
C(10)	14(2)	27(4)	24(2)	2(2)	2(2)	3(2)
C(11)	33(3)	28(3)	36(3)	4(3)	7(2)	-4(2)
C(12)	33(3)	40(4)	40(4)	16(3)	9(3)	-6(3)
C(13)	33(3)	67(7)	34(3)	16(3)	15(2)	-1(3)
C(14)	41(4)	53(4)	27(3)	-3(3)	12(3)	6(3)
C(15)	34(3)	29(3)	31(3)	-4(2)	12(2)	0(2)
C(16)	24(2)	19(2)	26(3)	2(2)	9(2)	-1(2)
C(17)	33(3)	22(3)	29(3)	-4(2)	3(2)	-4(2)
C(18)	31(3)	25(3)	46(4)	-3(3)	8(3)	-5(2)
C(19)	31(3)	21(3)	59(4)	3(3)	16(3)	3(2)
C(20)	34(3)	22(3)	54(4)	12(3)	6(3)	6(2)
C(21)	20(2)	20(3)	39(3)	4(2)	4(2)	-4(2)
C(22)	25(2)	21(2)	26(3)	-1(2)	4(2)	3(2)
C(23)	33(3)	24(3)	38(4)	3(3)	2(3)	4(3)
C(24)	44(4)	27(3)	44(4)	13(3)	7(3)	6(3)
C(25)	49(4)	39(4)	39(4)	13(3)	7(3)	14(3)
C(26)	37(3)	43(4)	38(4)	-1(3)	-4(3)	6(3)
C(27)	27(3)	33(3)	35(3)	-2(2)	-1(2)	1(2)
C(28)	20(3)	23(3)	32(3)	-5(2)	-2(2)	-4(2)
C(29)	56(4)	29(3)	32(3)	-7(3)	12(3)	-1(3)
C(30)	78(5)	41(4)	39(4)	-11(3)	17(4)	2(4)
C(31)	64(5)	27(3)	60(5)	-15(3)	4(4)	1(3)
C(32)	46(4)	22(3)	50(4)	0(3)	-2(3)	1(3)
C(33)	32(3)	23(3)	34(3)	0(2)	-2(2)	-3(2)
Cl(2)	50(1)	77(1)	44(1)	4(1)	11(1)	-5(1)
Cl(3)	50(1)	102(2)	43(1)	-21(1)	7(1)	-14(1)
C(34)	57(5)	71(6)	38(4)	-6(4)	12(3)	5(4)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2\pi \cdot [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-11e**

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3794	2861	95	29
H(1B)	4548	2020	528	29
H(2)	-1072	2559	-1561	30
H(3A)	778	1778	-2952	49
H(3B)	-995	2099	-3149	49
H(3C)	-625	1329	-2439	49
H(5)	625	3698	-606	36
H(6)	1729	4981	-864	50
H(7)	2542	5314	-2430	55
H(8)	2203	4394	-3730	67
H(9)	1085	3082	-3481	42
H(11)	4293	3114	-1535	39
H(12)	5804	3310	-2902	45
H(13)	6107	2265	-4016	53
H(14)	5001	969	-3763	48
H(15)	3561	754	-2388	37
H(17)	648	359	-1203	33
H(18)	926	-1062	-983	41
H(19)	3087	-1577	-66	44
H(20)	5029	-719.9999	592	44
H(21)	4915	686	291	32
H(23)	977	663	1694	38
H(24)	1925	-398	2741	46
H(25)	4248	-215	3747	51
H(26)	5616	1000	3705	48
H(27)	4784	2045	2624	38
H(29)	1799	2739	3211	46
H(30)	1858	3989	4077	62
H(31)	2382	5197	3259	60
H(32)	2850	5183	1600	48
H(33)	2827	3939	731	36
H(34A)	-158	1277	3644	66
H(34B)	491	483	4232	66
H(35A)	1441	-344	-3331	103
H(35B)	2649	79	-4032	103
H(36A)	5431	4234	3375	97
H(36B)	6697	3735	2772	97
H(37A)	6603	2744	3940	152
H(37B)	5662	3334	4650	152
H(38A)	1987	-1561	4449	138
H(38B)	1025	-1885	5338	138

I-8- Complexe nickel I-12a

Table 1. Crystal data for I-12a

Compound <b>I-12a</b>	
Molecular formula	C <sub>39</sub> H <sub>36</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> , 3*C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Molecular weight	1055.51
Crystal habit	Orange Needle
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.22x0.20
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	9.446(5)
b(Å)	16.597(5)
c(Å)	17.415(5)
α(°)	113.979(5)
β(°)	90.106(5)
γ(°)	97.964(5)
V(Å <sup>3</sup> )	2465.4(17)
Z	2
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.422
F(000)	1090
μ(cm <sup>-1</sup> )	2.124
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6523 min, 0.6761 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum □	30.03
HKL ranges	-12 13 ; -23 23 ; -20 24
Reflections measured	20268
Unique data	14370
Rint	0.0249
Reflections used	10312
Criterion	I > 2σI
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	435
Reflections / parameter	23
wR2	0.1211
R1	0.0396
Weights a, b	0.0650 ; 0.0000
GoF	1.026
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	2.418(0.083) / -0.670(0.083)

Note: Three highly disordered THF molecules present in a channel at (0, 1/2, 1/2) were accounted for using the Platon SQUEEZE function.

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **I-12a**

atom	x	y	z	U(eq)
Br(2)	3047(1)	-178(1)	7478(1)	32(1)
Br(1)	1341(1)	2822(1)	8547(1)	38(1)
Ni(1)	2562(1)	1450(1)	8064(1)	24(1)
P(1)	5589(1)	1968(1)	9141(1)	21(1)
P(2)	5512(1)	1989(1)	7346(1)	22(1)
O(2)	1208(2)	990(1)	6913(1)	33(1)
C(14)	6638(2)	3055(1)	9657(1)	23(1)
C(13)	6062(2)	1527(1)	8061(1)	22(1)
O(1)	1282(2)	1101(1)	8947(1)	33(1)
N(2)	3805(2)	1848(1)	7283(1)	24(1)
N(1)	3895(2)	1932(1)	9142(1)	24(1)
C(39)	2994(3)	1972(2)	6676(2)	28(1)
C(23)	7043(3)	223(2)	10372(2)	34(1)
C(12)	5524(3)	3808(2)	7987(2)	31(1)
C(7)	6372(3)	3127(1)	7723(1)	26(1)
C(1)	6260(2)	1381(1)	6362(1)	25(1)
C(20)	6262(2)	1289(1)	9607(1)	23(1)
C(18)	8910(3)	3988(2)	10178(2)	34(1)
C(15)	5961(3)	3812(1)	9900(1)	27(1)
C(36)	1125(4)	2137(2)	5504(2)	52(1)
C(31)	1713(3)	1684(2)	9768(2)	29(1)
C(19)	8108(2)	3144(2)	9789(2)	29(1)
C(27)	3663(3)	2665(2)	10693(2)	31(1)
C(34)	1576(3)	1525(2)	6489(2)	32(1)
C(25)	6731(3)	1666(2)	10453(2)	28(1)
C(6)	6703(3)	1797(2)	5832(2)	33(1)
C(21)	6188(2)	369(1)	9140(2)	28(1)
C(22)	6617(3)	-156(2)	9532(2)	33(1)
C(2)	6245(3)	466(2)	6085(2)	30(1)
C(5)	7094(3)	1295(2)	5022(2)	37(1)
C(3)	6683(3)	-28(2)	5288(2)	35(1)
C(4)	7082(3)	381(2)	4761(2)	36(1)
C(24)	7104(3)	1134(2)	10842(2)	34(1)
C(26)	3137(2)	2106(1)	9875(2)	25(1)
C(17)	8244(3)	4736(2)	10431(2)	37(1)
C(8)	7849(3)	3337(2)	7760(2)	35(1)
C(16)	6776(3)	4653(2)	10286(2)	34(1)
C(38)	3442(3)	2500(2)	6246(2)	35(1)
C(10)	7644(3)	4890(2)	8295(2)	47(1)
C(9)	8484(3)	4218(2)	8050(2)	46(1)
C(35)	651(3)	1618(2)	5921(2)	45(1)
C(29)	1406(3)	2397(2)	11245(2)	44(1)
C(37)	2512(4)	2574(2)	5662(2)	48(1)
C(32)	-65(3)	532(2)	8805(2)	55(1)
C(30)	856(3)	1833(2)	10436(2)	41(1)
C(11)	6179(3)	4688(2)	8269(2)	40(1)
C(28)	2801(3)	2804(2)	11373(2)	41(1)
C(33)	-129(3)	406(3)	6669(2)	65(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-12a**

Br(2)-Ni(1)	2.5797(8)	Br(1)-Ni(1)	2.5294(8)	C(8)-C(7)-C(12)	120.0(2)	C(8)-C(7)-P(2)	121.1(2)
Ni(1)-N(2)	2.045(2)	Ni(1)-N(1)	2.059(2)	C(12)-C(7)-P(2)	118.9(2)	C(2)-C(1)-C(6)	119.5(2)
Ni(1)-O(1)	2.167(2)	Ni(1)-O(2)	2.171(2)	C(2)-C(1)-P(2)	119.6(2)	C(6)-C(1)-P(2)	120.5(2)
P(1)-N(1)	1.593(2)	P(1)-C(14)	1.796(2)	C(25)-C(20)-C(21)	119.6(2)	C(25)-C(20)-P(1)	119.8(2)
P(1)-C(13)	1.803(2)	P(1)-C(20)	1.808(2)	C(21)-C(20)-P(1)	120.2(2)	C(17)-C(18)-C(19)	120.1(2)
P(2)-N(2)	1.594(2)	P(2)-C(7)	1.796(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.3(2)	C(35)-C(36)-C(37)	119.6(3)
P(2)-C(1)	1.803(2)	P(2)-C(13)	1.814(2)	C(30)-C(31)-O(1)	124.2(2)	C(30)-C(31)-C(26)	121.9(2)
O(2)-C(34)	1.379(3)	O(2)-C(33)	1.428(3)	O(1)-C(31)-C(26)	113.9(2)	C(14)-C(19)-C(18)	119.8(2)
C(14)-C(19)	1.385(3)	O(1)-C(33)	1.400(3)	C(26)-C(27)-C(28)	121.2(2)	O(2)-C(34)-C(35)	123.8(2)
O(1)-C(31)	1.383(3)	O(1)-C(26)	1.432(3)	O(2)-C(34)-C(39)	114.1(2)	C(35)-C(34)-C(39)	122.1(2)
N(2)-C(39)	1.403(3)	N(1)-C(26)	1.409(3)	C(20)-C(25)-C(24)	120.5(2)	C(1)-C(6)-C(5)	120.2(2)
C(39)-C(38)	1.392(3)	C(39)-C(34)	1.406(3)	C(20)-C(21)-C(22)	119.3(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(2)
C(23)-C(22)	1.371(4)	C(23)-C(24)	1.389(4)	C(1)-C(2)-C(3)	120.3(2)	C(4)-C(5)-C(6)	119.3(2)
C(12)-C(11)	1.386(3)	C(12)-C(7)	1.400(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.0(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.7(2)
C(7)-C(8)	1.386(3)	C(1)-C(2)	1.392(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.5(2)	C(27)-C(26)-C(31)	116.9(2)
C(1)-C(6)	1.394(3)	C(20)-C(25)	1.389(3)	C(27)-C(26)-N(1)	126.1(2)	C(31)-C(26)-N(1)	117.0(2)
C(20)-C(21)	1.400(3)	C(18)-C(17)	1.379(4)	C(18)-C(17)-C(16)	120.5(2)	C(9)-C(8)-C(7)	119.9(2)
C(18)-C(19)	1.389(3)	C(15)-C(16)	1.389(3)	C(17)-C(16)-C(15)	120.0(2)	C(39)-C(38)-C(37)	120.9(3)
C(36)-C(35)	1.369(4)	C(36)-C(37)	1.375(4)	C(11)-C(10)-C(9)	120.4(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120.0(3)
C(31)-C(30)	1.376(3)	C(31)-C(26)	1.402(3)	C(36)-C(35)-C(34)	119.9(3)	C(28)-C(29)-C(30)	119.6(2)
C(27)-C(26)	1.391(3)	C(27)-C(28)	1.397(3)	C(36)-C(37)-C(38)	120.9(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120.0(3)
C(34)-C(35)	1.387(4)	C(25)-C(24)	1.392(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.4(2)	C(29)-C(28)-C(27)	120.4(3)
C(6)-C(5)	1.398(4)	C(21)-C(22)	1.402(3)	C(5)-C(4)-C(3)	1.394(4)		
C(2)-C(3)	1.392(3)	C(17)-C(16)	1.387(4)		1.387(4)		
C(3)-C(4)	1.373(4)	C(38)-C(37)	1.395(4)		1.383(4)		
C(8)-C(9)	1.382(4)	C(10)-C(9)	1.383(4)		1.385(4)		
C(10)-C(11)	1.373(4)	C(29)-C(30)	1.369(4)				
C(29)-C(28)	1.369(4)						
N(2)-Ni(1)-N(1)	101.68(8)	N(2)-Ni(1)-O(1)	176.82(7)				
N(1)-Ni(1)-O(1)	76.03(7)	N(2)-Ni(1)-O(2)	75.94(7)				
N(1)-Ni(1)-O(2)	177.34(7)	O(1)-Ni(1)-O(2)	106.30(7)				
N(2)-Ni(1)-Br(1)	92.56(6)	N(1)-Ni(1)-Br(1)	93.63(5)				
O(1)-Ni(1)-Br(1)	85.42(5)	O(2)-Ni(1)-Br(1)	85.34(5)				
N(2)-Ni(1)-Br(2)	97.36(5)	N(1)-Ni(1)-Br(2)	97.44(5)				
O(1)-Ni(1)-Br(2)	85.18(5)	O(2)-Ni(1)-Br(2)	84.11(5)				
Br(1)-Ni(1)-Br(2)	163.32(2)	N(1)-P(1)-C(14)	116.2(1)				
N(1)-P(1)-C(13)	107.9(1)	C(14)-P(1)-C(13)	106.7(1)				
N(1)-P(1)-C(20)	114.0(1)	C(14)-P(1)-C(20)	105.4(1)				
C(13)-P(1)-C(20)	106.0(1)	N(2)-P(2)-C(7)	115.4(1)				
N(2)-P(2)-C(1)	113.2(1)	C(7)-P(2)-C(1)	106.9(1)				
N(2)-P(2)-C(13)	107.3(1)	C(7)-P(2)-C(13)	108.1(1)				
C(1)-P(2)-C(13)	105.4(1)	C(34)-O(2)-C(33)	117.9(2)				
C(34)-O(2)-Ni(1)	110.4(1)	C(33)-O(2)-Ni(1)	129.6(2)				
C(19)-C(14)-C(15)	120.3(2)	C(19)-C(14)-P(1)	120.4(2)				
C(15)-C(14)-P(1)	119.3(2)	P(1)-C(13)-P(2)	120.6(1)				
C(31)-O(1)-C(32)	117.4(2)	C(31)-O(1)-Ni(1)	111.1(1)				
C(32)-O(1)-Ni(1)	129.6(2)	C(39)-N(2)-P(2)	123.3(2)				
C(39)-N(2)-Ni(1)	112.8(2)	P(2)-N(2)-Ni(1)	123.9(1)				
C(26)-N(1)-P(1)	123.0(2)	C(26)-N(1)-Ni(1)	112.7(1)				
P(1)-N(1)-Ni(1)	123.8(1)	C(38)-C(39)-N(2)	126.8(2)				
C(38)-C(39)-C(34)	116.7(2)	N(2)-C(39)-C(34)	116.5(2)				
C(22)-C(23)-C(24)	120.7(2)	C(11)-C(12)-C(7)	119.2(2)				

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-12a**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(2)	32(1)	27(1)	33(1)	10(1)	0(1)	3(1)
Br(1)	41(1)	38(1)	33(1)	13(1)	10(1)	23(1)
Ni(1)	16(1)	27(1)	26(1)	9(1)	1(1)	4(1)
P(1)	17(1)	22(1)	22(1)	9(1)	2(1)	4(1)
P(2)	19(1)	24(1)	22(1)	8(1)	2(1)	5(1)
O(2)	22(1)	38(1)	35(1)	11(1)	-7(1)	1(1)
C(14)	20(1)	25(1)	24(1)	10(1)	4(1)	10(1)
C(13)	19(1)	23(1)	25(1)	8(1)	4(1)	7(1)
O(1)	19(1)	36(1)	40(1)	15(1)	5(1)	0(1)
N(2)	18(1)	30(1)	24(1)	10(1)	-1(1)	5(1)
N(1)	17(1)	27(1)	25(1)	8(1)	3(1)	5(1)
C(39)	25(1)	32(1)	24(1)	8(1)	-1(1)	10(1)
C(23)	26(1)	42(1)	44(2)	29(1)	7(1)	9(1)
C(12)	36(1)	28(1)	30(1)	13(1)	4(1)	9(1)
C(7)	28(1)	26(1)	25(1)	11(1)	0(1)	3(1)
C(1)	17(1)	32(1)	21(1)	6(1)	-2(1)	5(1)
C(20)	18(1)	26(1)	26(1)	13(1)	5(1)	4(1)
C(18)	23(1)	34(1)	38(2)	11(1)	-1(1)	-3(1)
C(15)	27(1)	26(1)	27(1)	11(1)	2(1)	7(1)
C(36)	46(2)	69(2)	48(2)	29(2)	-14(2)	14(2)
C(31)	21(1)	36(1)	35(1)	18(1)	6(1)	8(1)
C(19)	21(1)	30(1)	35(1)	13(1)	4(1)	4(1)
C(27)	29(1)	34(1)	32(1)	14(1)	6(1)	9(1)
C(34)	26(1)	38(1)	29(1)	10(1)	-1(1)	11(1)
C(25)	24(1)	31(1)	31(1)	15(1)	2(1)	4(1)
C(6)	27(1)	40(1)	31(1)	14(1)	3(1)	8(1)
C(21)	23(1)	26(1)	36(1)	14(1)	5(1)	2(1)
C(22)	27(1)	29(1)	49(2)	21(1)	11(1)	5(1)
C(2)	23(1)	32(1)	27(1)	5(1)	-2(1)	6(1)
C(5)	32(1)	59(2)	24(1)	18(1)	4(1)	13(1)
C(3)	32(1)	36(1)	27(1)	1(1)	-3(1)	9(1)
C(4)	28(1)	51(2)	21(1)	4(1)	0(1)	10(1)
C(24)	30(1)	45(1)	37(1)	27(1)	2(1)	6(1)
C(26)	23(1)	29(1)	28(1)	13(1)	6(1)	10(1)
C(17)	41(2)	28(1)	35(1)	9(1)	3(1)	-2(1)
C(8)	29(1)	36(1)	41(2)	17(1)	-4(1)	2(1)
C(16)	42(2)	24(1)	33(1)	8(1)	4(1)	7(1)
C(38)	33(1)	41(1)	31(1)	16(1)	-3(1)	7(1)
C(10)	59(2)	29(1)	49(2)	16(1)	-14(2)	-9(1)
C(9)	33(2)	56(2)	59(2)	25(1)	-10(1)	-9(1)
C(35)	32(2)	56(2)	44(2)	17(1)	-11(1)	10(1)
C(29)	39(2)	59(2)	41(2)	23(1)	20(1)	18(1)
C(37)	54(2)	57(2)	42(2)	28(1)	-5(1)	14(2)
C(32)	28(2)	62(2)	60(2)	17(2)	3(1)	-13(1)
C(30)	26(1)	54(2)	51(2)	28(1)	18(1)	13(1)
C(11)	54(2)	27(1)	39(2)	12(1)	2(1)	9(1)
C(28)	46(2)	47(2)	31(1)	15(1)	12(1)	16(1)
C(33)	27(2)	91(3)	72(2)	39(2)	-17(2)	-21(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi i^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-12a**

atom	x	y	z	U (eq)
H(13A)	5678	882	7808	27
H(13B)	7119	1577	8068	27
H(23)	7299	-142	10635	40
H(12)	4512	3669	7972	37
H(18)	9919	4051	10269	40
H(15)	4954	3752	9803	32
H(36)	500	2196	5108	63
H(19)	8567	2629	9613	35
H(27)	4626	2958	10792	38
H(25)	6797	2292	10767	34
H(6)	6739	2424	6023	39
H(21)	5851	102	8564	33
H(22)	6612	-776	9213	40
H(2)	5935	177	6440	36
H(5)	7366	1575	4653	45
H(3)	6706	-648	5110	42
H(4)	7352	38	4212	44
H(24)	7399	1392	11425	41
H(17)	8794	5310	10707	44
H(8)	8426	2875	7387	42
H(16)	6327	5171	10451	41
H(38)	4392	2813	6351	42
H(10)	8082	5493	8484	57
H(9)	9497	4363	8080	56
H(35)	-310	1322	5822	54
H(29)	818	2500	11707	53
H(37)	2842	2931	5370	57
H(32A)	-150	285	9230	82
H(32B)	-123.0000	43	8243	82
H(32C)	-845	877	8844	82
H(30)	-112.0000	1550	10343	49
H(11)	5612	5154	8445	48
H(28)	3186	3183	11928	49
H(33A)	-910	750	6896	97
H(33B)	-136	-51	6890	97
H(33C)	-260	119	6053	97

I-9- Complexe palladium allyl I-13a

Table 1. Crystal data for I-13a

Compound <b>I-13a</b>	
Molecular formula	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> NO <sub>2</sub> Pd, C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O, Br
Molecular weight	819.01
Crystal habit	pale yellow plate
Crystal dimensions (mm)	0.20x0.18x0.12
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a (Å)	9.4050 (10)
b (Å)	12.1170 (10)
c (Å)	16.5410 (10)
α (°)	93.0200 (10)
β (°)	104.0700 (10)
γ (°)	96.6700 (10)
V (Å <sup>3</sup> )	1809.7 (3)
Z	2
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.503
F (000)	836
μ (cm <sup>-1</sup> )	1.741
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7222 min, 0.8183 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0 (1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-13 13 ; -14 17 ; -22 23
Reflections measured	14107
Unique data	10501
Rint	0.0231
Reflections used	8620
Criterion	I > 2σI
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	433
Reflections / parameter	19
wR2	0.1059
R1	0.0365
Weights a, b	0.0556 ; 0.6021
GoF	1.047
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.501 (0.085) / -0.900 (0.085)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **I-13a**

atom	x	y	z	U (eq)
Pd(1)	3881(1)	2970(1)	7053(1)	26(1)
Br(1)	-2447(1)	1347(1)	8360(1)	40(1)
P(1)	2215(1)	3554(1)	8423(1)	21(1)
O(1)	1649(1)	1946(1)	6978(1)	22(1)
O(1)	5452(2)	8268(2)	6132(1)	43(1)
N(1)	3452(2)	4055(2)	7973(1)	25(1)
C(1)	753(2)	2800(2)	7606(1)	22(1)
C(2)	1489(3)	4641(2)	8915(1)	26(1)
C(3)	407(3)	5197(2)	8436(2)	35(1)
C(4)	-1(4)	6138(2)	8794(2)	46(1)
C(5)	693(4)	6537(2)	9607(2)	44(1)
C(6)	1748(3)	5984(2)	10085(2)	42(1)
C(7)	2140(3)	5027(2)	9746(2)	34(1)
C(8)	2801(2)	2578(2)	9182(1)	24(1)
C(9)	1767(3)	1890(2)	9471(1)	28(1)
C(10)	2237(3)	1099(2)	10018(2)	35(1)
C(11)	3714(3)	981(2)	10263(2)	38(1)
C(12)	4743(3)	1647(2)	9976(2)	39(1)
C(13)	4286(3)	2449(2)	9428(2)	32(1)
C(14)	240(2)	1658(2)	5993(1)	24(1)
C(15)	677(3)	1507(2)	5253(1)	32(1)
C(16)	-387(3)	1292(2)	4492(2)	36(1)
C(17)	-1860(3)	1251(2)	4465(1)	33(1)
C(18)	-2305(3)	1404(2)	5198(1)	30(1)
C(19)	-1257(3)	1597(2)	5961(1)	28(1)
C(20)	1754(2)	628(2)	7454(1)	25(1)
C(21)	3098(3)	194(2)	7623(1)	32(1)
C(22)	3188(3)	-836(2)	7952(2)	39(1)
C(23)	1974(3)	-1422(2)	8128(2)	39(1)
C(24)	650(3)	-975(2)	7989(2)	37(1)
C(25)	533(3)	42(2)	7650(2)	30(1)
C(26)	4521(3)	5025(2)	8367(1)	30(1)
C(27)	4731(2)	5904(2)	7778(1)	26(1)
C(28)	3849(3)	5853(2)	6966(2)	35(1)
C(29)	4125(3)	6663(2)	6438(2)	38(1)
C(30)	5264(3)	7529(2)	6713(2)	30(1)
C(31)	6125(3)	7612(2)	7526(2)	29(1)
C(32)	5848(3)	6793(2)	8048(1)	28(1)
C(33)	6594(4)	9179(2)	6389(2)	47(1)
C(34)	6110(3)	3704(3)	7021(2)	44(1)
C(35)	5432(4)	3113(4)	6280(3)	41(1)
C(36)	4838(7)	1990(6)	6253(4)	42(1)
C(35A)	5790(10)	2660(10)	6698(6)	41(1)
C(36A)	4520(20)	2180(20)	6070(10)	42(1)
O(2)	-114(3)	4955(2)	6262(2)	63(1)
C(37)	-1289(4)	4500(2)	5657(2)	49(1)
C(40)	-56(5)	6124(3)	6407(2)	66(1)
C(39)	-1774(7)	6313(3)	6159(3)	99(2)
C(38)	-2279(5)	5514(4)	5428(3)	97(2)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.



Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-13a**

Pd(1)–C(35A)	2.085 (9)	Pd(1)–C(36A)	2.10 (2)	C(13)–C(8)–C(9)	C(13)–C(8)–C(9)	119.7 (2)	C(13)–C(8)–P(1)	119.3 (2)
Pd(1)–N(1)	2.101 (2)	Pd(1)–C(36)	2.153 (7)	C(9)–C(8)–P(1)	C(10)–C(9)–C(8)	120.8 (2)	C(10)–C(9)–C(12)	119.8 (2)
Pd(1)–C(35)	2.159 (3)	Pd(1)–C(34)	2.194 (3)	C(11)–C(10)–C(9)	C(11)–C(11)–C(12)	120.1 (2)	C(8)–C(13)–C(12)	120.8 (2)
Pd(1)–P(2)	2.2831 (6)	P(1)–N(1)	1.607 (2)	C(19)–C(14)–C(15)	C(19)–C(14)–P(2)	119.8 (2)	C(19)–C(15)–C(16)	119.9 (2)
P(1)–C(2)	1.796 (2)	P(1)–C(1)	1.797 (2)	C(15)–C(14)–P(2)	C(14)–C(15)–C(16)	119.3 (2)	C(14)–C(17)–C(18)	121.6 (2)
P(1)–C(8)	1.802 (2)	P(2)–C(20)	1.819 (2)	C(17)–C(16)–C(15)	C(16)–C(17)–C(18)	119.0 (2)	C(16)–C(19)–C(18)	120.0 (2)
P(2)–C(14)	1.821 (2)	P(2)–C(1)	1.837 (2)	C(25)–C(20)–C(21)	C(14)–C(19)–C(18)	120.4 (2)	C(25)–C(20)–P(2)	120.3 (2)
O(1)–C(30)	1.375 (3)	O(1)–C(33)	1.416 (3)	C(21)–C(20)–P(2)	C(25)–C(20)–P(2)	119.4 (2)	C(22)–C(21)–C(20)	121.9 (2)
N(1)–C(26)	1.464 (3)	C(2)–C(3)	1.392 (3)	C(23)–C(22)–C(21)	C(22)–C(23)–C(24)	118.7 (2)	C(22)–C(23)–C(20)	119.7 (2)
C(2)–C(7)	1.393 (3)	C(3)–C(4)	1.393 (4)	C(25)–C(24)–C(23)	C(24)–C(25)–C(20)	120.6 (2)	C(32)–C(27)–C(28)	120.0 (2)
C(4)–C(5)	1.378 (4)	C(5)–C(6)	1.373 (5)	N(1)–C(26)–C(27)	C(32)–C(27)–C(26)	113.9 (2)	C(28)–C(27)–C(26)	118.3 (2)
C(6)–C(7)	1.389 (4)	C(8)–C(13)	1.386 (3)	C(32)–C(27)–C(29)	C(27)–C(28)–C(29)	119.3 (2)	C(30)–C(29)–C(28)	122.4 (2)
C(8)–C(9)	1.397 (3)	C(9)–C(10)	1.388 (3)	C(29)–C(30)–C(31)	O(1)–C(30)–C(29)	120.0 (2)	O(1)–C(30)–C(31)	120.7 (2)
C(10)–C(11)	1.376 (4)	C(11)–C(12)	1.376 (4)	C(29)–C(30)–C(32)	C(30)–C(31)–C(32)	115.6 (2)	C(30)–C(31)–C(32)	124.3 (2)
C(12)–C(13)	1.397 (3)	C(14)–C(19)	1.389 (3)	C(27)–C(32)–C(31)	C(35A)–C(34)–C(35)	120.0 (2)	C(35A)–C(34)–Pd(1)	118.8 (2)
C(14)–C(15)	1.392 (3)	C(15)–C(16)	1.396 (4)	C(35A)–C(34)–Pd(1)	C(35)–C(34)–Pd(1)	67.6 (4)	C(35)–C(34)–Pd(1)	40.6 (5)
C(16)–C(17)	1.371 (4)	C(17)–C(18)	1.387 (3)	C(20)–C(25)–C(36)	C(34)–C(35)–Pd(1)	70.4 (2)	C(35)–C(36)–Pd(1)	73.2 (2)
C(18)–C(19)	1.390 (3)	C(20)–C(25)	1.395 (3)	C(21)–C(22)–C(23)	C(36)–C(35)–Pd(1)	120.8 (4)	C(34)–C(35A)–Pd(1)	71.2 (3)
C(22)–C(23)	1.397 (3)	C(23)–C(24)	1.391 (4)	C(32)–C(27)–C(26)	C(34)–C(35A)–Pd(1)	70.8 (3)	C(34)–C(35A)–Pd(1)	76.6 (4)
C(24)–C(25)	1.386 (3)	C(26)–C(27)	1.388 (4)	C(27)–C(28)–C(29)	C(36A)–C(35A)–Pd(1)	127 (1)	C(35A)–C(36A)–Pd(1)	70 (1)
C(27)–C(32)	1.386 (3)	C(27)–C(28)	1.509 (3)	C(29)–C(30)–C(31)	C(37)–O(2)–C(40)	71 (1)	O(2)–C(37)–C(38)	104.7 (3)
C(28)–C(29)	1.391 (3)	C(29)–C(30)	1.381 (3)	C(31)–C(32)	O(2)–C(40)–C(39)	112.9 (3)	C(38)–C(39)–C(40)	98.4 (3)
C(30)–C(31)	1.383 (3)	C(31)–C(32)	1.391 (3)	C(34)–C(35)	C(39)–C(38)–C(37)	103.4 (3)		
C(34)–C(35A)	1.32 (1)	C(35A)–C(36A)	1.358 (5)	O(2)–C(40)		104.2 (3)		
C(35)–C(36)	1.404 (9)		1.42 (2)					
O(2)–C(37)	1.337 (4)		1.417 (4)					
C(37)–C(38)	1.632 (6)		1.614 (7)					
C(39)–C(38)	1.455 (7)							
C(35A)–Pd(1)–C(36A)	39.7 (6)	C(35A)–Pd(1)–N(1)	134.2 (3)					
C(36A)–Pd(1)–N(1)	168.5 (7)	C(35A)–Pd(1)–C(36)	32.9 (4)					
C(36A)–Pd(1)–C(36)	12.5 (5)	N(1)–Pd(1)–C(36)	166.9 (2)					
C(35A)–Pd(1)–C(35)	25.3 (3)	C(36A)–Pd(1)–C(35)	35.9 (7)					
N(1)–Pd(1)–C(35)	133.3 (1)	C(36)–Pd(1)–C(35)	38.0 (2)					
C(35A)–Pd(1)–C(34)	35.9 (3)	C(36A)–Pd(1)–C(34)	69.9 (6)					
N(1)–Pd(1)–C(34)	101.0 (1)	C(36)–Pd(1)–C(34)	67.1 (2)					
C(35)–Pd(1)–C(34)	36.3 (1)	C(35A)–Pd(1)–P(2)	134.5 (3)					
C(36A)–Pd(1)–P(2)	101.4 (6)	N(1)–Pd(1)–P(2)	88.09 (5)					
C(36)–Pd(1)–P(2)	103.6 (2)	C(35)–Pd(1)–P(2)	136.1 (1)					
C(34)–Pd(1)–P(2)	170.40 (8)	N(1)–P(1)–C(2)	111.5 (1)					
N(1)–P(1)–C(1)	105.8 (1)	C(2)–P(1)–C(1)	108.9 (1)					
N(1)–P(1)–C(8)	115.2 (1)	C(2)–P(1)–C(8)	108.5 (1)					
C(20)–P(2)–C(1)	106.6 (1)	C(20)–P(2)–C(14)	106.3 (1)					
C(20)–P(2)–Pd(1)	105.7 (1)	C(14)–P(2)–C(1)	102.1 (1)					
C(20)–P(2)–Pd(1)	114.88 (8)	C(14)–P(2)–Pd(1)	121.34 (7)					
C(1)–P(2)–Pd(1)	104.71 (7)	C(30)–O(1)–C(33)	117.6 (2)					
C(26)–N(1)–P(1)	120.3 (2)	C(26)–N(1)–Pd(1)	121.1 (2)					
P(1)–N(1)–Pd(1)	115.5 (1)	P(1)–C(1)–P(2)	106.2 (1)					
C(3)–C(2)–C(7)	119.7 (2)	C(3)–C(2)–P(1)	119.8 (2)					
C(7)–C(2)–P(1)	120.0 (2)	C(2)–C(3)–C(4)	119.5 (3)					
C(5)–C(4)–C(3)	120.2 (3)	C(6)–C(5)–C(4)	120.5 (2)					
C(5)–C(6)–C(7)	120.0 (3)	C(6)–C(7)–C(2)	120.0 (3)					

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-13a**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	22(1)	32(1)	26(1)	4(1)	11(1)	4(1)
Br(1)	33(1)	44(1)	47(1)	1(1)	17(1)	4(1)
P(1)	21(1)	23(1)	20(1)	2(1)	6(1)	3(1)
P(2)	22(1)	26(1)	21(1)	1(1)	7(1)	4(1)
O(1)	40(1)	35(1)	46(1)	18(1)	-1(1)	-7(1)
N(1)	25(1)	27(1)	25(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
C(1)	20(1)	25(1)	21(1)	1(1)	5(1)	4(1)
C(2)	28(1)	23(1)	28(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(3)	42(2)	33(1)	33(1)	5(1)	11(1)	15(1)
C(4)	58(2)	38(2)	53(2)	9(1)	26(2)	24(1)
C(5)	55(2)	28(1)	59(2)	-4(1)	36(2)	7(1)
C(6)	43(2)	41(2)	41(1)	-13(1)	20(1)	-4(1)
C(7)	34(1)	35(1)	32(1)	-7(1)	9(1)	4(1)
C(8)	25(1)	25(1)	21(1)	1(1)	6(1)	6(1)
C(9)	29(1)	31(1)	26(1)	3(1)	10(1)	6(1)
C(10)	45(2)	30(1)	30(1)	5(1)	11(1)	2(1)
C(11)	50(2)	32(1)	31(1)	8(1)	14(1)	14(1)
C(12)	32(1)	42(2)	41(1)	8(1)	0(1)	13(1)
C(13)	26(1)	36(1)	32(1)	5(1)	5(1)	6(1)
C(14)	28(1)	22(1)	21(1)	2(1)	6(1)	4(1)
C(15)	35(1)	36(1)	27(1)	2(1)	13(1)	9(1)
C(16)	48(2)	40(1)	22(1)	2(1)	11(1)	8(1)
C(17)	43(2)	31(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	5(1)
C(18)	29(1)	31(1)	29(1)	2(1)	3(1)	5(1)
C(19)	28(1)	33(1)	22(1)	1(1)	7(1)	4(1)
C(20)	25(1)	26(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	7(1)
C(21)	29(1)	41(1)	27(1)	3(1)	8(1)	13(1)
C(22)	42(2)	45(2)	33(1)	6(1)	6(1)	24(1)
C(23)	45(2)	32(1)	37(1)	8(1)	2(1)	13(1)
C(24)	38(1)	32(1)	41(1)	8(1)	7(1)	4(1)
C(25)	28(1)	28(1)	32(1)	4(1)	5(1)	5(1)
C(26)	27(1)	34(1)	26(1)	2(1)	5(1)	-3(1)
C(27)	23(1)	27(1)	29(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C(28)	27(1)	30(1)	40(1)	6(1)	-2(1)	-6(1)
C(29)	33(1)	34(1)	37(1)	8(1)	-6(1)	-2(1)
C(30)	26(1)	26(1)	37(1)	7(1)	5(1)	3(1)
C(31)	23(1)	25(1)	36(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
C(32)	24(1)	30(1)	28(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(33)	51(2)	34(1)	53(2)	13(1)	9(1)	-8(1)
C(34)	30(1)	46(2)	65(2)	11(1)	27(1)	3(1)
C(35)	29(2)	63(2)	42(2)	18(2)	24(2)	14(2)
C(36)	25(3)	68(4)	40(4)	-4(2)	18(3)	15(2)
C(35A)	29(2)	63(2)	42(2)	18(2)	24(2)	14(2)
C(36A)	25(3)	68(4)	40(4)	-4(2)	18(3)	15(2)
O(2)	68(2)	53(1)	59(1)	11(1)	-1(1)	10(1)
C(37)	74(2)	36(2)	39(2)	-9(1)	32(2)	-16(1)
C(40)	90(3)	51(2)	56(2)	1(2)	22(2)	-3(2)
C(39)	182(6)	26(2)	135(4)	20(2)	124(4)	27(2)
C(38)	72(3)	100(4)	101(4)	51(3)	-12(3)	-17(3)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{2U}(11) + \dots + 2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{U}(12)]$$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-13a**

atom	x	y	z	U (eq)
H(1A)	193	3323	7257	26
H(1B)	62	2321	7846	26
H(3)	-49	4936	7870	42
H(4)	-761	6506	8476	55
H(5)	440	7199	9838	52
H(6)	2208	6257	10648	50
H(7)	2852	4635	10080	41
H(9)	745	1963	9295	34
H(10)	1538	638	10223	42
H(11)	4028	435	10634	46
H(12)	5761	1560	10149	47
H(13)	4992	2906	9225	38
H(15)	1698	1551	5267	38
H(16)	-87	1173	3989	43
H(17)	-2577	1118	3943	40
H(18)	-3327.0002	1377	5179	36
H(19)	-1565	1688	6463	33
H(21)	3948	600	7513	38
H(22)	4098	-1137	8056	47
H(23)	2040	-2131	8345	46
H(24)	-181.0000	-1368.9999	8126	45
H(25)	-379	340	7552	36
H(26A)	5486	4771	8607	36
H(26B)	4187	5365	8834	36
H(28)	3055	5265	6772	42
H(29)	3524	6620	5883	45
H(31)	6892	8217	7725	35
H(32)	6441	6846	8606	34
H(33A)	6420	9625	6858	71
H(33B)	6602	9642	5922	71
H(33C)	7549	8899	6564	71
H(34A)	6279	4525	7013	53
H(34B)	6947	3394	7382	53
H(34C)	6179	4284	6628	53
H(34D)	6858	3856	7564	53
H(35)	5357	3464	5774	49
H(36A)	5522	1482	6529	51
H(36B)	4168	1659	5715	51
H(35A)	6480	2168	6915	49
H(36C)	4323	1355	5995	51
H(36D)	4335	2533	5529	51
H(37A)	-1854	3877	5856	59
H(37B)	-980	4216	5163	59
H(40A)	500	6527	6051	80
H(40B)	412	6377	7001	80
H(39A)	-2273	6122	6605	118
H(39B)	-1900	7086	6017	118
H(38A)	-2105	5852	4922	117
H(38B)	-3346	5244	5330	117

I-10- Complexe platine I-14c

Table 1. Crystal data for I-14c

Compound <b>I-14c</b>	C <sub>62</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Pt, 2.5 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), (Br), (Cl)
Molecular formula	
Molecular weight	1473.72
Crystal habit	colorless block
Crystal dimensions (mm)	0.20x0.20x0.20
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a (Å)	12.4100(10)
b (Å)	12.6440(10)
c (Å)	21.6810(10)
α (°)	75.6000(10)
β (°)	75.8500(10)
γ (°)	81.0400(10)
V (Å <sup>3</sup> )	3178.8(4)
Z	2
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.540
F000	1470
μ (cm <sup>-1</sup> )	3.229
Absorption corrections	multi-scan ; 0.5644 min, 0.5644 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-17 12 ; -17 17 ; -30 29
Reflections measured	25128
Unique data	18447
Rint	0.0209
Reflections used	15385
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	722
Reflections / parameter	21
wR2	0.1012
R1	0.0379
Weights a, b	0.0546 ; 0.0000
GoF	1.058
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.985(0.118) / -1.871(0.118)

Note: An highly disorderd half CH2Cl2 molecule was accounted for using the Platon SQUEEZE function.

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **I-14c**

atom	x	y	z	U (eq)
Pt (1)	324 (1)	2056 (1)	7352 (1)	21 (1)
Cl (1)	-1967 (5)	2628 (8)	9293 (4)	36 (1)
Br (1)	-1717 (2)	2693 (3)	9233 (2)	36 (1)
Cl (2)	2570 (20)	1310 (20)	5397 (8)	37 (1)
Br (2)	2434 (4)	1254 (5)	5457 (2)	37 (1)
P (1)	-863 (1)	2698 (1)	6697 (1)	23 (1)
P (2)	628 (1)	4447 (1)	6336 (1)	24 (1)
P (3)	-311 (1)	440 (1)	7850 (1)	23 (1)
P (4)	1444 (1)	494 (1)	8528 (1)	25 (1)
N (1)	911 (2)	3642 (2)	6994 (1)	22 (1)
N (2)	1617 (2)	1446 (2)	7868 (1)	23 (1)
C (1)	-14 (3)	3583 (3)	6007 (1)	27 (1)
C (2)	-1392 (3)	1832 (3)	6309 (2)	27 (1)
C (3)	-2473 (3)	1536 (3)	6553 (2)	32 (1)
C (4)	-2906 (3)	907 (3)	6252 (2)	38 (1)
C (5)	-2265 (3)	574 (3)	5697 (2)	42 (1)
C (6)	-1197 (3)	866 (3)	5458 (2)	42 (1)
C (7)	-737 (3)	1486 (3)	5756 (2)	33 (1)
C (8)	-2052 (2)	3592 (3)	7002 (1)	25 (1)
C (9)	-2690 (3)	4265 (3)	6576 (2)	35 (1)
C (10)	-3558 (3)	4997 (3)	6806 (2)	43 (1)
C (11)	-3810 (3)	5040 (3)	7456 (2)	44 (1)
C (12)	-3180 (3)	4380 (3)	7875 (2)	41 (1)
C (13)	-2294 (3)	3653 (3)	7648 (2)	31 (1)
C (14)	-339 (3)	5634 (3)	6451 (1)	28 (1)
C (15)	-692 (3)	6339 (3)	5913 (2)	43 (1)
C (16)	-1440 (4)	7255 (3)	5988 (2)	51 (1)
C (17)	-1842 (3)	7472 (3)	6600 (2)	47 (1)
C (18)	-1497 (3)	6780 (3)	7135 (2)	42 (1)
C (19)	-758 (3)	5858 (3)	7067 (2)	31 (1)
C (20)	1804 (3)	4928 (3)	5714 (1)	28 (1)
C (21)	2591 (3)	4137 (3)	5450 (2)	33 (1)
C (22)	3535 (3)	4461 (3)	4999 (2)	39 (1)
C (23)	3717 (3)	5561 (4)	4796 (2)	43 (1)
C (24)	2948 (3)	6341 (3)	5047 (2)	42 (1)
C (25)	1998 (3)	6028 (3)	5508 (2)	34 (1)
C (26)	1419 (3)	4059 (2)	7404 (1)	25 (1)
C (27)	916 (3)	3916 (3)	8070 (2)	31 (1)
C (28)	1406 (3)	4270 (3)	8484 (2)	38 (1)
C (29)	2376 (3)	4778 (3)	8248 (2)	43 (1)
C (30)	2863 (3)	4947 (3)	7587 (2)	40 (1)
C (31)	2388 (3)	4571 (3)	7167 (2)	31 (1)
C (32)	-1782 (3)	247 (3)	8008 (1)	26 (1)
C (33)	-2578 (3)	886 (3)	8372 (2)	32 (1)
C (34)	-3690 (3)	767 (3)	8472 (2)	38 (1)
C (35)	-4039 (3)	-7 (3)	8225 (2)	43 (1)
C (36)	-3257 (3)	-668 (3)	7887 (2)	42 (1)
C (37)	-2128 (3)	-540 (3)	7764 (2)	35 (1)
C (38)	427 (2)	-701 (3)	7505 (2)	27 (1)
C (39)	413 (3)	-1773 (3)	7878 (2)	33 (1)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-14c**

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-14c**

C(40)	959(3)	-2632(3)	7596(2)	40(1)	Pt(1)-N(2)	2.118(2)	Pt(1)-N(1)	2.135(2)
C(41)	1531(3)	-2411(3)	6943(2)	43(1)	Pt(1)-P(1)	2.2191(7)	Pt(1)-P(3)	2.2251(8)
C(42)	1548(3)	-1362(3)	6582(2)	40(1)	P(1)-C(8)	1.807(3)	P(1)-C(2)	1.812(3)
C(43)	997(3)	-491(3)	6861(2)	32(1)	P(1)-C(1)	1.834(3)	P(2)-N(1)	1.614(2)
C(44)	6(2)	256(3)	8657(1)	26(1)	P(2)-C(20)	1.795(3)	P(2)-C(14)	1.798(3)
C(45)	2291(3)	-781(3)	8462(2)	29(1)	P(2)-C(1)	1.808(3)	P(3)-C(38)	1.807(3)
C(46)	2182(3)	-1659(3)	9015(2)	37(1)	P(3)-C(32)	1.817(3)	P(3)-C(44)	1.837(3)
C(47)	2808(3)	-2650(3)	8980(2)	45(1)	P(4)-N(2)	1.616(3)	P(4)-C(44)	1.799(3)
C(48)	3544(3)	-2790(3)	8414(2)	46(1)	P(4)-C(45)	1.799(3)	P(4)-C(51)	1.801(3)
C(49)	3644(3)	-1950(3)	7867(2)	45(1)	N(1)-C(26)	1.442(4)	N(2)-C(57)	1.443(4)
C(50)	3022(3)	-929(3)	7891(2)	36(1)	C(2)-C(3)	1.390(5)	C(2)-C(7)	1.402(4)
C(51)	1668(3)	846(3)	9239(2)	31(1)	C(3)-C(4)	1.383(5)	C(4)-C(5)	1.391(5)
C(52)	2601(3)	387(3)	9503(2)	38(1)	C(5)-C(6)	1.371(6)	C(6)-C(7)	1.389(5)
C(53)	2804(4)	753(4)	10011(2)	47(1)	C(8)-C(13)	1.379(4)	C(8)-C(9)	1.400(4)
C(54)	2079(4)	1561(4)	10270(2)	46(1)	C(9)-C(10)	1.386(4)	C(10)-C(11)	1.380(5)
C(55)	1145(4)	2007(3)	10018(2)	44(1)	C(11)-C(12)	1.378(5)	C(12)-C(13)	1.393(5)
C(56)	935(3)	1654(3)	9501(2)	36(1)	C(14)-C(19)	1.393(4)	C(14)-C(15)	1.399(4)
C(57)	2708(2)	1801(3)	7560(2)	26(1)	C(15)-C(16)	1.384(5)	C(16)-C(17)	1.378(5)
C(58)	3373(3)	2138(3)	7901(2)	29(1)	C(17)-C(18)	1.383(5)	C(18)-C(19)	1.382(5)
C(59)	4394(3)	2529(3)	7571(2)	37(1)	C(20)-C(25)	1.391(5)	C(20)-C(21)	1.410(4)
C(60)	4751(3)	2594(3)	6913(2)	41(1)	C(21)-C(22)	1.374(5)	C(22)-C(23)	1.388(6)
C(61)	4114(3)	2235(3)	6569(2)	39(1)	C(23)-C(24)	1.377(6)	C(24)-C(25)	1.386(5)
C(62)	3102(3)	1833(3)	6899(2)	30(1)	C(26)-C(31)	1.379(5)	C(26)-C(27)	1.404(4)
C(63)	5241(4)	1211(5)	4369(2)	69(1)	C(27)-C(28)	1.388(4)	C(28)-C(29)	1.378(6)
Cl(3)	4847(8)	810(10)	3766(4)	142(3)	C(29)-C(30)	1.390(5)	C(30)-C(31)	1.402(5)
Cl(4)	5617(4)	2599(3)	3993(2)	57(1)	C(32)-C(33)	1.392(4)	C(32)-C(37)	1.400(4)
Cl(5)	5034(8)	604(5)	3821(4)	71(2)	C(33)-C(34)	1.371(5)	C(34)-C(35)	1.392(5)
Cl(6)	5686(7)	2370(20)	4280(10)	175(6)	C(35)-C(36)	1.373(5)	C(36)-C(37)	1.389(5)
C(64)	-4659(6)	3017(7)	9757(3)	109(2)	C(38)-C(43)	1.383(4)	C(38)-C(39)	1.395(5)
Cl(7)	-5605(1)	3353(2)	9238(1)	92(1)	C(39)-C(40)	1.382(5)	C(40)-C(41)	1.401(5)
Cl(8)	-5005(3)	8136(3)	9650(2)	231(2)	C(41)-C(42)	1.363(5)	C(42)-C(43)	1.393(5)
-----Uij tensor.-----					C(45)-C(50)	1.380(5)	C(45)-C(46)	1.413(5)
U(eq) is defined as 1/3 the trace of the					C(46)-C(47)	1.376(5)	C(47)-C(48)	1.372(6)
					C(48)-C(49)	1.375(6)	C(49)-C(50)	1.403(5)
					C(51)-C(56)	1.392(5)	C(51)-C(52)	1.397(5)
					C(52)-C(53)	1.384(5)	C(53)-C(54)	1.385(6)
					C(54)-C(55)	1.382(6)	C(55)-C(56)	1.397(5)
					C(57)-C(62)	1.389(4)	C(57)-C(58)	1.403(4)
					C(58)-C(59)	1.392(5)	C(59)-C(60)	1.372(5)
					C(60)-C(61)	1.398(5)	C(61)-C(62)	1.388(5)
					C(63)-Cl(16)	1.59(1)	C(63)-Cl(5)	1.652(9)
					C(63)-Cl(3)	1.712(8)	C(63)-Cl(4)	1.822(7)
					C(64)-Cl(8)#2	1.716(8)	C(64)-Cl(7)	1.755(6)
					Cl(8)-C(64)#2	1.715(8)		
					N(2)-Pt(1)-P(1)	92.9(1)	N(2)-Pt(1)-P(1)	172.76(7)
					N(1)-Pt(1)-P(1)	84.55(7)	N(2)-Pt(1)-P(3)	83.47(7)
					N(1)-Pt(1)-P(3)	172.80(6)	P(1)-Pt(1)-P(3)	99.75(3)
					C(8)-P(1)-C(2)	106.1(1)	C(8)-P(1)-C(1)	105.3(2)
					C(2)-P(1)-C(1)	103.2(1)	C(8)-P(1)-Pt(1)	115.3(1)
					C(2)-P(1)-Pt(1)	122.9(1)	C(1)-P(1)-Pt(1)	101.8(1)
					N(1)-P(2)-C(20)	116.2(1)	N(1)-P(2)-C(14)	115.5(1)
					C(20)-P(2)-C(14)	106.7(2)	N(1)-P(2)-C(1)	103.2(1)

$U(eq)$  is defined as  $1/3$  the trace of the  $U_{ij}$  tensor.

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for <b>I-14c</b>						
atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (20) - P (2) - C (1)	106.5 (1)	C (14) - P (2) - C (1)	108.2 (2)			
C (38) - P (3) - C (32)	105.3 (1)	C (38) - P (3) - C (44)	107.4 (1)			
C (32) - P (3) - C (44)	105.3 (1)	C (38) - P (3) - Pt (1)	114.8 (1)			
C (32) - P (3) - Pt (1)	121.8 (1)	C (44) - P (3) - Pt (1)	100.9 (1)			
N (2) - P (4) - C (45)	103.1 (1)	N (2) - P (4) - C (51)	114.7 (1)			
C (44) - P (4) - C (45)	107.9 (2)	N (2) - P (4) - C (51)	115.5 (2)			
C (44) - P (4) - C (51)	109.4 (2)	C (45) - P (4) - C (51)	106.0 (2)			
C (26) - N (1) - P (2)	119.4 (2)	C (26) - N (1) - Pt (1)	118.4 (2)			
P (2) - N (1) - Pt (1)	121.5 (1)	C (57) - N (2) - P (4)	120.6 (2)			
C (57) - N (2) - Pt (1)	117.0 (2)	P (4) - N (2) - Pt (1)	121.8 (1)			
P (2) - C (1) - P (1)	107.6 (1)	C (3) - C (2) - C (7)	119.7 (3)			
C (3) - C (2) - P (1)	119.4 (2)	C (7) - C (2) - P (1)	120.9 (2)			
C (4) - C (3) - C (2)	120.4 (3)	C (3) - C (4) - C (5)	120.2 (3)			
C (6) - C (5) - C (4)	119.3 (3)	C (5) - C (6) - C (7)	121.8 (3)			
C (6) - C (7) - C (2)	118.7 (3)	C (13) - C (8) - C (9)	119.9 (3)			
C (13) - C (8) - P (1)	119.9 (2)	C (9) - C (8) - P (1)	120.1 (2)			
C (10) - C (9) - C (8)	119.7 (3)	C (11) - C (10) - C (9)	120.1 (3)			
C (12) - C (11) - C (10)	120.2 (3)	C (11) - C (12) - C (13)	120.3 (3)			
C (8) - C (13) - C (12)	119.7 (3)	C (19) - C (14) - C (15)	119.2 (3)			
C (19) - C (14) - P (2)	121.3 (2)	C (15) - C (14) - P (2)	119.5 (3)			
C (16) - C (15) - C (14)	120.7 (3)	C (17) - C (16) - C (15)	119.5 (3)			
C (16) - C (17) - C (18)	120.2 (3)	C (19) - C (18) - C (17)	120.9 (3)			
C (18) - C (19) - C (14)	119.5 (3)	C (25) - C (20) - C (21)	119.1 (3)			
C (25) - C (20) - P (2)	123.1 (2)	C (21) - C (20) - P (2)	117.7 (3)			
C (22) - C (21) - C (20)	119.8 (3)	C (21) - C (22) - C (23)	120.5 (3)			
C (24) - C (23) - C (22)	120.1 (3)	C (23) - C (24) - C (25)	120.2 (4)			
C (24) - C (25) - C (20)	120.3 (3)	C (31) - C (26) - C (27)	119.4 (3)			
C (31) - C (26) - N (1)	122.2 (3)	C (27) - C (26) - N (1)	118.4 (3)			
C (28) - C (27) - C (26)	119.9 (3)	C (29) - C (28) - C (27)	120.9 (3)			
C (28) - C (29) - C (30)	119.5 (3)	C (29) - C (30) - C (31)	120.1 (4)			
C (26) - C (31) - C (30)	120.2 (3)	C (33) - C (32) - C (37)	119.3 (3)			
C (33) - C (32) - P (3)	120.2 (2)	C (37) - C (32) - P (3)	120.5 (2)			
C (34) - C (33) - C (32)	120.2 (3)	C (33) - C (34) - C (35)	120.7 (3)			
C (36) - C (35) - C (34)	119.5 (3)	C (35) - C (36) - C (37)	120.7 (3)			
C (36) - C (37) - C (32)	119.5 (3)	C (43) - C (38) - C (39)	120.5 (3)			
C (43) - C (38) - P (3)	118.6 (2)	C (39) - C (38) - P (3)	120.9 (2)			
C (40) - C (39) - C (38)	119.5 (3)	C (39) - C (40) - C (41)	119.5 (4)			
C (42) - C (41) - C (40)	120.8 (3)	C (41) - C (42) - C (43)	120.1 (3)			
C (38) - C (43) - C (42)	119.5 (3)	P (4) - C (44) - P (3)	107.2 (2)			
C (50) - C (45) - C (46)	119.5 (3)	C (50) - C (45) - P (4)	122.3 (3)			
C (46) - C (45) - P (4)	118.2 (2)	C (47) - C (46) - C (45)	119.7 (3)			
C (48) - C (47) - C (46)	120.6 (4)	C (47) - C (48) - C (49)	120.4 (4)			
C (48) - C (49) - C (50)	120.2 (4)	C (45) - C (50) - C (49)	119.6 (3)			
C (56) - C (51) - C (52)	119.5 (3)	C (56) - C (51) - P (4)	118.8 (2)			
C (52) - C (51) - P (4)	121.5 (3)	C (53) - C (52) - C (51)	119.9 (4)			
C (54) - C (55) - C (56)	120.6 (4)	C (55) - C (54) - C (53)	119.8 (3)			
C (54) - C (55) - C (58)	120.3 (4)	C (51) - C (56) - C (55)	119.9 (3)			
C (62) - C (57) - C (58)	119.0 (3)	C (62) - C (57) - N (2)	118.6 (3)			
C (58) - C (57) - N (2)	122.3 (3)	C (59) - C (58) - C (57)	119.9 (3)			
C (60) - C (59) - C (58)	120.3 (3)	C (59) - C (60) - C (61)	120.6 (3)			
C (62) - C (61) - C (60)	119.1 (3)	C (61) - C (62) - C (57)	121.0 (3)			
Cl (6) - C (63) - Cl (3)	130 (1)	Cl (6) - C (63) - Cl (3)	124 (1)			
Cl (15) - C (63) - Cl (3)	11.3 (6)	Cl (6) - C (63) - Cl (4)	20 (1)			
Cl (5) - C (63) - Cl (4)	110.9 (4)	Cl (3) - C (63) - Cl (4)	103.9 (5)			
Cl (8) #2 - C (64) - Cl (7)	110.4 (4)					

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for <b>I-14c</b>									
atom	x	y	z	U (eq)					
C(41)	48(2)	27(2)	55(2)	18(2)	6(2)				
C(42)	44(2)	35(2)	37(2)	11(2)	2(2)				
C(43)	35(2)	29(2)	30(2)	7(1)	1(1)				
C(44)	29(2)	27(2)	23(1)	3(1)	-6(1)				
C(45)	31(2)	24(2)	32(2)	4(1)	-13(1)				
C(46)	42(2)	29(2)	37(2)	1(1)	-11(2)				
C(47)	56(2)	29(2)	50(2)	1(2)	-24(2)				
C(48)	46(2)	28(2)	64(3)	12(2)	16(2)				
C(49)	43(2)	35(2)	53(2)	11(2)	6(2)				
C(50)	37(2)	28(2)	42(2)	6(2)	-11(2)				
C(51)	39(2)	28(2)	27(1)	2(1)	-10(1)				
C(52)	49(2)	37(2)	34(2)	2(2)	-18(2)				
C(53)	60(3)	47(3)	40(2)	2(2)	-29(2)				
C(54)	67(3)	49(3)	28(2)	1(2)	-14(2)				
C(55)	66(3)	39(2)	29(2)	8(2)	7(2)				
C(56)	47(2)	33(2)	26(2)	3(1)	-8(1)				
C(57)	24(1)	19(2)	34(2)	2(1)	-11(1)				
C(58)	29(2)	25(2)	36(2)	2(1)	-16(1)				
C(59)	34(2)	30(2)	50(2)	1(2)	-20(2)				
C(60)	25(2)	38(2)	52(2)	2(2)	7(2)				
C(61)	33(2)	35(2)	40(2)	2(2)	-3(1)				
C(62)	30(2)	28(2)	31(2)	4(1)	-7(1)				
C(63)	68(3)	74(4)	69(3)	25(3)	-22(3)				
Cl(3)	127(4)	247(8)	87(3)	127(4)	5(3)				
Cl(4)	52(2)	44(2)	77(2)	28(2)	0(1)				
Cl(5)	97(4)	51(3)	72(3)	38(2)	11(3)				
Cl(6)	53(3)	200(10)	350(20)	220(10)	-23(7)				
C(64)	84(4)	133(7)	105(5)	2(5)	-33(4)				
Cl(7)	67(1)	130(2)	70(1)	13(1)	-10(1)				
Cl(8)	173(3)	273(4)	243(3)	112(3)	-140(3)				
The anisotropic displacement factor exponent takes the form $2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{2U}(11) + \dots + 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{U}(12)$									
H(1A)	567	3132	5755	32					
H(1B)	-489	4040	5714	32					
H(3)	-2918	1767	6929	38					
H(4)	-3643.0002	700	6424	46					
H(5)	-2563	150	5486	51					
H(6)	-762	638	5079	50					
H(7)	8	1672	5587	40					
H(9)	-2530	4220	6131	41					
H(10)	-3978.9998	5470	6516	52					
H(11)	-4420	5526	7616	53					
H(12)	-3349	4422	8320	49					
H(13)	-1860	3201	7937	37					
H(15)	-416	6187	5491	52					
H(16)	-1676	7731	5621	61					
H(17)	-2357	8098	6655	57					
H(18)	-1771	6942	7554	50					
H(19)	-538	5378	7439	37					
H(21)	2469	3383	5585	39					
H(22)	4066	3926	4824	47					
H(23)	4373	5777	4484	51					
H(24)	3070	7094	4903	51					
H(25)	1476	6567	5685	41					
H(27)	241	3577	8237	37					
H(28)	1069	4161	8935	45					
H(29)	2710	5011	8536	52					
H(30)	3518	5317	7419	48					
H(31)	2735	4669	6717	38					
H(33)	-2349	1405	8551	38					
H(34)	-4229	1218	8712	46					
H(35)	-4812	-77	8291	51					
H(36)	-3491	-1219	7735	50					
H(37)	-1593	-983	7516	42					
H(39)	30	-1912	8322	40					
H(40)	946	-3366	7843	48					
H(41)	1912	-3000	6749	51					
H(42)	1936	-1224	6138	48					
H(43)	1012	241	6610	38					
H(44A)	-486	783	8898	31					
H(44B)	-113	-498	8914	31					
H(46)	1679	-1566	9410	44					
H(47)	2728	-3243	9351	54					
H(48)	3987	-3471	8399	55					
H(49)	4136	-2061	7472	54					
H(50)	3103	-343	7516	43					
H(52)	3096	-176	9333	46					
H(53)	3446	447	10183	56					
H(54)	2223	1807	10619	55					
H(55)	643	2556	10197	52					
H(56)	295	1965	9328	43					
H(58)	3125	2099	8356	35					

H (59)	4846	2751	7802	45
H (60)	5437	2885	6689	49
H (61)	4371	2266	6115	46
H (62)	2673	1576	6669	36
H (63A)	5887	724	4505	82
H (63B)	4617	1208	4754	82
H (63C)	4513	1241	4682	82
H (63D)	5751	673	4607	82
H (64A)	-3893	2885	9500	130
H (64B)	-4677	3637	9963	130

I-11- Complexe d'iridium I-16

Table 1. Crystal data for I-16

Compound <b>I-16</b>	(C <sub>41</sub> H <sub>43</sub> IrNOF <sub>2</sub> ), C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>0.92</sub> Cl <sub>1.09</sub> Ir, C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>0.96</sub> Cl <sub>1.04</sub> Ir		
Molecular formula			
Molecular weight	1232.75		
Crystal habit	orange block		
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.15x0.15		
Crystal system	triclinic		
Space group	Pbar1		
a (Å)	10.4820(10)		
b (Å)	19.2180(10)		
c (Å)	22.8790(10)		
α (°)	83.9840(10)		
β (°)	79.1750(10)		
γ (°)	79.5020(10)		
V (Å <sup>3</sup> )	4439.1 (5)		
Z	4		
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.845		
F (000)	2395		
μ (cm <sup>-1</sup> )	7.005		
Absorption corrections	multi-scan ; 0.3653 min, 0.4197 max		
Diffractionmeter	KappaCCD		
X-ray source	MoKα		
λ (Å)	0.71069		
Monochromator	graphite		
T (K)	150.0(1)		
Scan mode	phi and omega scans		
Maximum θ	30.03		
HKL ranges	-14 14 ; -27 27 ; -31 32		
Reflections measured	40354		
Unique data	25753		
Rint	0.0288		
Reflections used	15421		
Criterion	I > 2σ(I)		
Refinement type	Fsqd		
Hydrogen atoms	mixed		
Parameters refined	1046		
Reflections / parameter	14		
WR2	0.0847		
RL	0.0357		
Weights a, b	0.0250 ; 0.0000		

GoF

0.958

difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>)

1.400(0.187) / -1.385(0.187)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **I-16**

atom	x	y	z	U (eq)
Ir (2)	10425(1)	3297(1)	3343(1)	18(1)
P (3)	8206(1)	3389(1)	3420(1)	21(1)
P (4)	9019(1)	2519(1)	4449(1)	22(1)
O (2)	12268(3)	-149(2)	2159(2)	49(1)
N (2)	10279(3)	2392(2)	3918(2)	21(1)
C (42)	7628(4)	2856(2)	4099(2)	22(1)
C (43)	9144(4)	3175(2)	4930(2)	26(1)
C (44)	8051(4)	3601(3)	5235(2)	34(1)
C (45)	8204(5)	4147(3)	5545(2)	46(2)
C (46)	10580(5)	3845(3)	5288(2)	42(1)
C (47)	10402(4)	3297(3)	4968(2)	33(1)
C (48)	8714(4)	1713(2)	4896(2)	29(1)
C (49)	8744(4)	1652(3)	5503(2)	40(1)
C (50)	8558(5)	1006(4)	5825(3)	70(2)
C (51)	9482(5)	4280(3)	5568(2)	47(1)
C (52)	8364(6)	456(3)	5556(4)	73(3)
C (53)	8314(5)	526(3)	4955(3)	62(2)
C (54)	8494(5)	1153(3)	4625(3)	46(2)
C (55)	7145(4)	4250(2)	3504(2)	27(1)
C (56)	6225(4)	4525(3)	3128(2)	36(1)
C (57)	5406(4)	5178(3)	3247(3)	53(2)
C (58)	5512(5)	5534(3)	3735(3)	51(2)
C (59)	6421(5)	5272(3)	4090(3)	48(2)
C (60)	7224(5)	4637(3)	3974(2)	37(1)
C (61)	7742(4)	2981(2)	2827(2)	26(1)
C (62)	8691(4)	2744(3)	2349(2)	40(1)
C (63)	8387(5)	2400(4)	1897(2)	59(2)
C (64)	7118(5)	2288(4)	1930(2)	59(2)
C (65)	6153(5)	2514(3)	2409(2)	43(1)
C (66)	6465(4)	2845(2)	2850(2)	32(1)
C (67)	11362(4)	1787(2)	3965(2)	23(1)
C (68)	11623(4)	1311(2)	3457(2)	26(1)
C (69)	12834(4)	878(2)	3335(2)	30(1)
C (70)	13096(5)	389(3)	2909(2)	35(1)
C (71)	12134(5)	325(2)	2590(2)	37(1)
C (72)	10929(5)	778(3)	2692(2)	38(1)
C (73)	10687(4)	1262(2)	3123(2)	31(1)
C (74)	13372(6)	-723(3)	2128(3)	66(2)
C (75)	12484(4)	3299(3)	3452(2)	25(1)
C (76)	12524(4)	3007(2)	2935(2)	27(1)
C (77)	12825(4)	3384(2)	2328(2)	33(1)
C (78)	11626(4)	3790(3)	2094(2)	37(1)
C (79)	10470(4)	4027(2)	2576(2)	31(1)
C (80)	10575(4)	4378(2)	3065(2)	27(1)
C (81)	11856(4)	4587(3)	3125(2)	34(1)
C (82)	12608(4)	4055(2)	3514(2)	35(1)
Ir (1)	-371(1)	6730(1)	1602(1)	18(1)
P (1)	1852(1)	6601(1)	1503(1)	20(1)

P (2)	1000 (1)	7621 (1)	567 (1)	22 (1)	Ir (4)	4154 (1)	2030 (1)	151 (1)	26 (1)
O (1)	-1873 (4)	10073 (2)	3012 (2)	62 (1)	Cl (3)	4740 (20)	1801 (6)	-851 (7)	31 (1)
N (1)	-232 (3)	7698 (2)	1112 (2)	22 (1)	Br (3)	4780 (10)	1669 (3)	-891 (4)	31 (1)
C (1)	2435 (4)	7217 (2)	877 (2)	21 (1)	Cl (4)	4510 (10)	3208 (6)	-95 (5)	35 (1)
C (2)	2897 (4)	5756 (2)	1331 (2)	26 (1)	Br (4)	4336 (4)	3291 (2)	-212 (2)	35 (1)
C (3)	2735 (4)	5449 (2)	834 (2)	34 (1)	C (91)	3008 (5)	1227 (3)	381 (2)	39 (1)
C (4)	3536 (5)	4813 (3)	665 (3)	49 (2)	C (92)	4327 (5)	939 (2)	442 (2)	38 (1)
C (5)	4492 (5)	4482 (3)	1018 (3)	47 (2)	C (93)	4734 (5)	779 (3)	1052 (3)	53 (2)
C (6)	4636 (4)	4786 (3)	1499 (3)	41 (1)	C (94)	5109 (7)	1393 (4)	1279 (3)	73 (2)
C (7)	3841 (4)	5422 (2)	1664 (2)	31 (1)	C (95)	4532 (5)	2098 (3)	1007 (2)	48 (2)
C (8)	2385 (4)	6881 (2)	2134 (2)	24 (1)	C (96)	3204 (5)	2342 (3)	995 (2)	46 (2)
C (9)	3617 (4)	7076 (2)	2077 (2)	29 (1)	C (97)	2147 (6)	1901 (3)	1280 (3)	71 (2)
C (10)	3988 (5)	7287 (3)	2564 (2)	42 (1)	C (98)	1900 (5)	1400 (4)	898 (3)	64 (2)
C (11)	3170 (6)	7300 (3)	3108 (2)	49 (2)	----- U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor. -----				
C (12)	1929 (5)	7111 (3)	3164 (2)	49 (2)					
C (13)	1542 (4)	6913 (3)	2683 (2)	32 (1)					
C (14)	796 (4)	7062 (2)	19 (2)	27 (1)					
C (15)	1860 (5)	6747 (3)	-385 (2)	44 (1)					
C (16)	1701 (5)	6288 (3)	-771 (3)	58 (2)					
C (17)	455 (5)	6121 (3)	-748 (2)	55 (2)					
C (18)	-591 (5)	6423 (3)	-350 (2)	47 (1)					
C (19)	-436 (4)	6888 (3)	28 (2)	34 (1)					
C (20)	1315 (4)	8467 (2)	199 (2)	26 (1)					
C (21)	1755 (5)	8927 (3)	515 (2)	39 (1)					
C (22)	1999 (5)	9585 (3)	251 (3)	48 (2)					
C (23)	1805 (5)	9778 (3)	-324 (3)	48 (2)					
C (24)	1375 (5)	9324 (3)	-647 (3)	45 (2)					
C (25)	1132 (4)	8662 (3)	-382 (2)	36 (1)					
C (26)	-1309 (4)	8316 (2)	1108 (2)	26 (1)					
C (27)	-1455 (4)	8763 (2)	1629 (2)	27 (1)					
C (28)	-495 (4)	8730 (2)	1981 (2)	32 (1)					
C (29)	-687 (5)	9175 (3)	2437 (2)	41 (1)					
C (30)	-1811 (5)	9671 (3)	2547 (3)	42 (2)					
C (31)	-2775 (5)	9714 (3)	2213 (2)	42 (2)					
C (32)	-2599 (5)	9265 (2)	1764 (2)	36 (1)					
C (33)	-2941 (6)	10653 (3)	3091 (3)	92 (3)					
C (34)	-1803 (4)	5498 (3)	1542 (2)	37 (1)					
C (35)	-549 (4)	5640 (2)	1725 (2)	28 (1)					
C (36)	-413 (4)	5869 (2)	2274 (2)	26 (1)					
C (37)	-1536 (4)	6018 (2)	2795 (2)	32 (1)					
C (38)	-2293 (4)	6765 (2)	2762 (2)	32 (1)					
C (39)	-2303 (4)	7108 (2)	2134 (2)	25 (1)					
C (40)	-2566 (4)	6807 (2)	1652 (2)	26 (1)					
C (41)	-2961 (4)	6088 (2)	1698 (2)	34 (1)					
Ir (3)	4195 (1)	2069 (1)	5111 (1)	26 (1)					
Cl (1)	5160 (10)	1733 (8)	4118 (7)	27 (1)					
Br (1)	4968 (8)	1825 (5)	4069 (4)	27 (1)					
Cl (2)	4460 (10)	3294 (5)	4932 (3)	29 (1)					
Br (2)	4300 (3)	3350 (2)	4802 (1)	29 (1)					
C (83)	4588 (5)	985 (2)	5416 (2)	37 (1)					
C (84)	3340 (5)	1146 (3)	5251 (2)	40 (1)					
C (85)	2061 (5)	1257 (3)	5691 (3)	56 (2)					
C (86)	1980 (5)	1804 (4)	6131 (3)	57 (2)					
C (87)	2910 (5)	2338 (3)	5913 (2)	41 (1)					
C (88)	4215 (5)	2220 (3)	6005 (2)	38 (1)					
C (89)	4861 (6)	1554 (3)	6319 (3)	60 (2)					
C (90)	4748 (5)	873 (3)	6068 (2)	49 (2)					



Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-16**

Ir(2)-N(2)	2.079(3)	Ir(2)-C(79)	2.127(4)	P(2)-C(1)	1.797(4)	P(2)-C(14)	1.800(5)
Ir(2)-C(80)	2.133(4)	Ir(2)-C(76)	2.217(4)	P(2)-C(20)	1.808(4)	O(1)-C(30)	1.365(7)
Ir(2)-C(75)	2.220(4)	Ir(2)-P(3)	2.275(1)	O(1)-C(33)	1.429(6)	N(1)-C(26)	1.483(5)
P(3)-C(61)	1.816(5)	P(3)-C(55)	1.816(5)	C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900
P(3)-C(42)	1.836(4)	P(4)-N(2)	1.618(3)	C(2)-C(7)	1.386(6)	C(2)-C(3)	1.387(7)
P(4)-C(42)	1.781(4)	P(4)-C(43)	1.796(5)	C(2)-C(4)	1.397(6)	C(3)-H(3)	0.9500
P(4)-C(71)	1.808(4)	O(2)-C(71)	1.381(6)	C(4)-C(5)	1.423(7)	C(4)-H(4)	0.9500
O(2)-C(74)	1.443(5)	N(2)-C(67)	1.480(5)	C(5)-C(6)	1.343(7)	C(5)-H(5)	0.9500
C(42)-H(42A)	0.9900	C(42)-H(42B)	0.9900	C(6)-C(7)	1.392(6)	C(6)-H(6)	0.9500
C(43)-C(44)	1.395(6)	C(43)-C(47)	1.401(6)	C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-C(9)	1.389(6)
C(44)-C(45)	1.375(7)	C(44)-H(44)	0.9500	C(8)-C(13)	1.393(6)	C(9)-C(10)	1.369(7)
C(45)-C(51)	1.419(7)	C(45)-H(45)	0.9500	C(10)-H(10)	0.9500	C(10)-C(11)	1.372(7)
C(46)-C(51)	1.385(6)	C(46)-C(47)	1.401(7)	C(11)-H(11)	0.9500	C(11)-C(12)	1.392(7)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500	C(12)-H(12)	0.9500	C(12)-C(13)	1.355(7)
C(48)-C(54)	1.372(7)	C(48)-C(49)	1.386(6)	C(13)-H(13)	1.388(6)	C(13)-H(13)	0.9500
C(49)-C(50)	1.401(7)	C(49)-H(49)	0.9500	C(14)-C(15)	1.363(7)	C(14)-C(15)	1.396(6)
C(50)-C(52)	1.341(1)	C(50)-H(50)	0.9500	C(15)-C(16)	1.391(7)	C(15)-H(15)	0.9500
C(51)-H(51)	0.9500	C(52)-C(53)	1.377(9)	C(16)-C(17)	1.368(7)	C(16)-H(16)	0.9500
C(52)-H(52)	0.9500	C(53)-C(54)	1.377(7)	C(17)-C(18)	1.356(7)	C(17)-H(17)	0.9500
C(53)-H(53)	0.9500	C(54)-H(54)	0.9500	C(18)-C(19)	1.388(7)	C(18)-H(18)	0.9500
C(55)-C(60)	1.393(7)	C(55)-C(56)	1.407(6)	C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(25)	1.382(6)
C(56)-C(57)	1.406(7)	C(56)-H(56)	0.9500	C(20)-C(21)	1.388(7)	C(21)-C(22)	1.388(6)
C(57)-C(58)	1.401(8)	C(57)-H(57)	0.9500	C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-C(23)	1.372(7)
C(58)-C(59)	1.362(8)	C(58)-H(58)	0.9500	C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)	1.384(8)
C(59)-C(60)	1.370(6)	C(59)-H(59)	0.9500	C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.395(7)
C(60)-H(60)	0.9500	C(61)-C(62)	1.388(6)	C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-H(25)	0.9500
C(61)-C(66)	1.401(6)	C(62)-C(63)	1.397(7)	C(26)-H(26A)	1.510(6)	C(26)-H(26B)	0.9900
C(62)-H(62)	0.9500	C(63)-C(64)	1.373(7)	C(26)-H(26B)	0.9900	C(27)-C(28)	1.392(6)
C(63)-H(63)	0.9500	C(64)-C(65)	1.392(7)	C(27)-C(32)	1.403(6)	C(28)-C(29)	1.380(7)
C(64)-H(64)	0.9500	C(65)-C(66)	1.364(7)	C(28)-H(28)	0.9500	C(29)-C(30)	1.374(7)
C(65)-H(65)	0.9500	C(66)-H(66)	0.9500	C(31)-C(32)	0.9500	C(30)-C(31)	1.363(8)
C(67)-C(68)	1.508(6)	C(67)-H(67A)	0.9900	C(32)-H(32)	0.9500	C(31)-H(31)	0.9500
C(67)-H(67B)	0.9900	C(68)-C(73)	1.373(6)	C(33)-H(33A)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800
C(68)-C(69)	1.383(5)	C(69)-C(70)	1.381(7)	C(33)-H(33B)	0.9800	C(34)-C(35)	1.529(6)
C(69)-H(69)	0.9500	C(70)-C(71)	1.381(7)	C(34)-C(41)	1.518(6)	C(34)-H(34B)	0.9900
C(70)-H(70)	0.9500	C(71)-C(72)	1.393(6)	C(35)-C(36)	0.9900	C(35)-H(35)	0.9500
C(72)-C(73)	1.384(7)	C(72)-H(72)	0.9500	C(36)-C(37)	1.414(6)	C(36)-H(36)	0.9500
C(73)-H(73)	0.9500	C(74)-H(74A)	0.9800	C(37)-C(38)	1.520(6)	C(37)-H(37A)	0.9900
C(74)-H(74B)	0.9800	C(74)-H(74C)	0.9800	C(38)-H(38A)	0.9900	C(38)-C(39)	1.518(6)
C(75)-C(76)	1.352(6)	C(75)-C(82)	1.505(6)	C(39)-C(40)	0.9900	C(39)-H(39)	0.9500
C(75)-H(75)	0.9500	C(76)-C(77)	1.503(5)	C(40)-C(41)	1.502(6)	C(40)-H(40)	0.9500
C(76)-H(76)	0.9500	C(77)-C(78)	1.511(6)	C(41)-H(41A)	0.9900	C(41)-H(41B)	0.9900
C(77)-H(77A)	0.9900	C(77)-H(77B)	0.9900	Ir(3)-C(84)	2.099(5)	Ir(3)-C(88)	2.102(5)
C(78)-C(79)	1.515(6)	C(78)-H(78A)	0.9900	Ir(3)-C(87)	2.113(4)	Ir(3)-C(83)	2.118(4)
C(78)-H(78B)	0.9900	C(79)-C(80)	1.396(7)	Ir(3)-Cl(1)	2.40(1)	Ir(3)-Cl(1)	2.41(2)
C(79)-H(79)	0.9500	C(80)-C(81)	1.504(6)	Ir(3)-Br(2)	2.43(1)	Ir(3)-Br(2)	2.504(3)
C(80)-H(80)	0.9500	C(81)-C(82)	1.497(6)	C(83)-C(84)	1.402(6)	C(83)-C(90)	1.520(7)
C(81)-H(81A)	0.9900	C(81)-H(81B)	0.9900	C(83)-H(83)	0.9500	C(84)-C(85)	1.513(6)
C(82)-H(82A)	0.9900	C(82)-H(82B)	0.9900	C(84)-H(84)	0.9500	C(85)-C(86)	1.510(8)
Ir(1)-N(1)	2.083(3)	Ir(1)-C(35)	2.121(4)	C(85)-H(85A)	0.9900	C(85)-H(85B)	0.9900
Ir(1)-C(36)	2.138(4)	Ir(1)-C(39)	2.200(4)	C(86)-C(87)	1.527(7)	C(86)-H(86A)	0.9900
Ir(1)-C(40)	2.261(4)	Ir(1)-P(1)	2.268(1)	C(86)-H(86B)	0.9900	C(87)-C(88)	1.397(6)
P(1)-C(8)	1.806(5)	P(1)-C(2)	1.820(4)	C(87)-C(88)	0.9500	C(88)-C(89)	1.512(7)
P(1)-C(1)	1.845(4)	P(2)-N(1)	1.615(3)	C(88)-H(88)	0.9500	C(89)-C(90)	1.516(8)
				C(89)-H(89A)	0.9900	C(89)-H(89B)	0.9900

C (90) -H (90A)	0.9900	C (90) -H (90B)	0.9900	C (58) -C (57) -H (57)	120.1	C (56) -C (57) -H (57)	120.1
Ir (4) -C (91)	2.090 (5)	Ir (4) -C (95)	2.091 (5)	C (59) -C (58) -C (57)	121.5 (5)	C (59) -C (58) -H (58)	119.3
Ir (4) -C (96)	2.095 (5)	Ir (4) -C (92)	2.118 (4)	C (57) -C (58) -H (58)	119.3	C (58) -C (59) -C (60)	118.9 (6)
Ir (4) -Cl (3)	2.33 (2)	Ir (4) -Cl (4)	2.36 (1)	C (58) -C (59) -H (59)	120.6	C (60) -C (59) -H (59)	120.6
Ir (4) -Br (3)	2.487 (7)	Ir (4) -Br (4)	2.508 (4)	C (59) -C (60) -C (55)	122.3 (5)	C (59) -C (60) -H (60)	118.8
C (91) -C (92)	1.420 (6)	C (91) -C (98)	1.511 (7)	C (55) -C (60) -H (60)	118.8	C (62) -C (61) -C (66)	117.3 (5)
C (91) -H (91)	0.9500	C (92) -C (93)	1.520 (7)	C (62) -C (61) -P (3)	119.9 (4)	C (66) -C (61) -P (3)	122.6 (4)
C (92) -H (92)	0.9500	C (93) -C (94)	1.480 (8)	C (61) -C (62) -C (63)	121.7 (5)	C (61) -C (62) -H (62)	119.1
C (93) -H (93A)	0.9900	C (93) -H (93B)	0.9900	C (63) -C (62) -H (62)	119.1	C (64) -C (63) -C (62)	119.1 (5)
1.501 (8)	C (94) -H (94A)	0.9900	0.9900	C (64) -C (63) -H (63)	120.4	C (62) -C (63) -H (63)	120.4
0.9900	C (95) -C (96)	1.390 (7)	1.390 (7)	C (63) -C (64) -C (65)	120.1 (6)	C (63) -C (64) -H (64)	119.9
0.9500	C (96) -C (97)	1.524 (7)	1.524 (7)	C (65) -C (64) -H (64)	119.9	C (66) -C (65) -C (64)	120.2 (5)
0.9500	C (97) -C (98)	1.453 (9)	1.453 (9)	C (66) -C (65) -H (65)	119.9	C (64) -C (65) -H (65)	119.9
0.9900	C (97) -H (97A)	0.9900	0.9900	C (65) -C (66) -C (61)	121.5 (4)	C (65) -C (66) -H (66)	119.3
0.9900	C (98) -H (98B)	0.9900	0.9900	C (61) -C (66) -H (66)	119.3	N (2) -C (67) -C (68)	113.5 (4)
				N (2) -C (67) -H (67A)	108.9	C (68) -C (67) -H (67A)	108.9
				N (2) -C (67) -H (67B)	108.9	C (68) -C (67) -H (67B)	108.9
				H (67A) -C (67) -H (67B)	107.7	C (73) -C (68) -C (69)	117.9 (5)
163.3 (2)	N (2) -Ir (2) -C (80)	158.4 (2)	158.4 (2)	C (70) -C (68) -C (67)	122.9 (4)	C (69) -C (68) -C (67)	119.2 (4)
38.3 (2)	N (2) -Ir (2) -C (76)	97.7 (1)	97.7 (1)	C (73) -C (69) -C (68)	121.9 (5)	C (70) -C (69) -H (69)	119.0
80.8 (2)	C (80) -Ir (2) -C (76)	88.3 (2)	88.3 (2)	C (70) -C (69) -C (68)	121.9 (5)	C (69) -C (70) -C (71)	119.9 (5)
92.6 (1)	C (79) -Ir (2) -C (75)	95.5 (2)	95.5 (2)	C (68) -C (69) -H (69)	119.0	C (71) -C (70) -H (70)	120.1
80.2 (2)	C (76) -Ir (2) -C (75)	35.5 (2)	35.5 (2)	C (69) -C (70) -H (70)	120.1	O (2) -C (71) -C (72)	115.9 (5)
84.8 (1)	C (79) -Ir (2) -P (3)	90.0 (1)	90.0 (1)	O (2) -C (71) -C (70)	125.4 (5)	C (73) -C (72) -C (71)	120.4 (5)
98.0 (1)	C (76) -Ir (2) -P (3)	156.4 (1)	156.4 (1)	C (70) -C (71) -C (72)	118.7 (5)	C (71) -C (72) -H (72)	119.8
168.1 (1)	C (61) -P (3) -C (55)	107.4 (2)	107.4 (2)	C (73) -C (72) -H (72)	119.8	C (68) -C (73) -H (73)	119.4
104.0 (2)	C (55) -P (3) -C (42)	103.7 (2)	103.7 (2)	C (68) -C (73) -C (72)	121.2 (4)	O (2) -C (74) -H (74A)	109.5
112.9 (1)	C (55) -P (3) -Ir (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	C (72) -C (73) -H (73)	119.4	H (74A) -C (74) -H (74B)	109.5
107.1 (1)	N (2) -P (4) -C (42)	106.5 (2)	106.5 (2)	O (2) -C (74) -H (74B)	109.5	C (76) -C (75) -C (82)	126.0 (4)
112.7 (2)	C (42) -P (4) -C (43)	106.8 (2)	106.8 (2)	O (2) -C (74) -H (74C)	109.5	H (74A) -C (74) -H (74C)	107.3 (3)
113.1 (2)	C (42) -P (4) -C (48)	108.4 (2)	108.4 (2)	H (74B) -C (74) -H (74C)	109.5	C (82) -C (75) -Ir (2)	117.0
109.1 (2)	C (71) -O (2) -C (74)	117.5 (5)	117.5 (5)	C (76) -C (75) -Ir (2)	72.1 (3)	C (82) -C (75) -H (75)	124.0 (4)
121.0 (2)	C (67) -N (2) -Ir (2)	124.9 (2)	124.9 (2)	C (76) -C (75) -H (75)	90.6	C (75) -C (76) -C (77)	111.6 (3)
111.6 (2)	P (4) -C (42) -P (3)	107.2 (2)	107.2 (2)	Ir (2) -C (76) -Ir (2)	72.4 (2)	C (77) -C (76) -H (76)	118.0
110.3	P (3) -C (42) -H (42A)	110.3	110.3	C (75) -C (76) -H (76)	86.0	C (76) -C (77) -C (78)	114.3 (3)
110.3	P (3) -C (42) -H (42B)	110.3	110.3	Ir (2) -C (76) -H (76)	108.7	C (78) -C (77) -H (77A)	108.7
108.5	C (44) -C (43) -C (47)	118.5 (5)	118.5 (5)	C (76) -C (77) -H (77A)	108.7	C (78) -C (77) -H (77B)	108.7
123.2 (4)	C (47) -C (43) -P (4)	118.1 (3)	118.1 (3)	C (76) -C (77) -H (77B)	107.6	C (77) -C (78) -C (79)	114.1 (4)
120.7 (5)	C (45) -C (44) -H (44)	119.6	119.6	H (77A) -C (77) -H (77B)	108.7	C (79) -C (78) -H (78A)	108.7
119.6	C (44) -C (45) -C (51)	119.8	119.8	C (77) -C (78) -H (78A)	108.7	C (79) -C (78) -H (78B)	123.5 (4)
119.8	C (44) -C (45) -H (45)	120.5	120.5	C (77) -C (78) -H (78B)	107.6	C (80) -C (79) -C (78)	111.4 (3)
119.0 (5)	C (51) -C (46) -H (46)	121.6 (4)	121.6 (4)	H (78A) -C (78) -H (78B)	71.1 (2)	C (78) -C (79) -H (79)	118.2
120.5	C (43) -C (47) -C (46)	119.2	119.2	C (80) -C (79) -Ir (2)	87.6	C (79) -C (80) -C (81)	121.1 (4)
119.2	C (46) -C (47) -H (47)	119.2	119.2	C (80) -C (79) -H (79)	70.6 (3)	C (81) -C (80) -Ir (2)	114.4 (3)
120.2 (4)	C (54) -C (48) -P (4)	119.2 (4)	119.2 (4)	Ir (2) -C (79) -H (79)	119.4	C (81) -C (80) -H (80)	119.4
120.6 (4)	C (48) -C (49) -C (50)	118.4 (6)	118.4 (6)	C (79) -C (80) -Ir (2)	85.2	C (82) -C (81) -C (80)	112.0 (4)
120.8	C (50) -C (49) -H (49)	119.4	119.4	C (79) -C (80) -H (80)	109.2	C (80) -C (81) -H (81A)	109.2
121.2 (6)	C (52) -C (50) -H (50)	119.6 (5)	119.6 (5)	Ir (2) -C (80) -H (80)	109.2	C (80) -C (81) -H (81B)	109.2
119.4	C (46) -C (51) -C (45)	120.2	120.2	C (82) -C (81) -H (81A)	107.9	C (81) -C (82) -C (75)	113.8 (4)
120.2	C (45) -C (51) -H (51)	120.0	120.0	C (82) -C (81) -H (81B)	108.8	C (75) -C (82) -H (82A)	108.8
120.0	C (50) -C (52) -H (52)	120.3 (7)	120.3 (7)	C (82) -C (81) -H (81B)	107.7	C (81) -C (82) -H (82B)	155.2 (2)
119.8	C (52) -C (53) -H (53)	119.8	119.8	H (81A) -C (81) -H (81B)	166.0 (2)	N (1) -Ir (1) -C (35)	38.8 (2)
119.9 (6)	C (54) -C (54) -H (54)	119.0 (5)	119.0 (5)	C (81) -C (82) -H (82A)	94.5 (1)	C (35) -Ir (1) -C (36)	95.5 (2)
120.0	C (48) -C (54) -C (53)	122.7 (4)	122.7 (4)	C (81) -C (82) -H (82B)	81.8 (2)	N (1) -Ir (1) -C (40)	95.8 (1)
119.9 (6)	C (53) -C (54) -H (54)	120.7	120.7	H (82A) -C (82) -H (82B)			
118.2 (4)	C (60) -C (55) -P (3)	119.7 (5)	119.7 (5)	N (1) -Ir (1) -C (36)			
118.5 (6)	C (57) -C (56) -H (56)			N (1) -Ir (1) -C (39)			
120.7	C (55) -C (56) -H (56)			C (36) -Ir (1) -C (39)			

C (35) – Ir (1) – C (40)	79.5 (2)	C (36) – Ir (1) – C (40)	89.2 (2)	C (30) – C (29) – C (28)	121.2 (5)	C (30) – C (29) – H (29)	119.4
C (39) – Ir (1) – C (40)	36.3 (2)	N (1) – Ir (1) – P (1)	85.1 (1)	C (28) – C (29) – H (29)	119.4	C (31) – C (30) – O (1)	125.2 (5)
C (35) – Ir (1) – P (1)	98.2 (1)	C (36) – Ir (1) – P (1)	90.8 (1)	C (31) – C (30) – C (29)	119.8 (6)	O (1) – C (30) – C (29)	115.0 (6)
C (39) – Ir (1) – P (1)	147.5 (1)	C (40) – Ir (1) – P (1)	176.2 (1)	C (30) – C (31) – C (32)	119.3 (5)	C (30) – C (31) – H (31)	120.4
C (8) – P (1) – C (2)	105.8 (2)	C (8) – P (1) – C (1)	103.8 (2)	C (32) – C (31) – H (31)	120.3	C (31) – C (32) – C (27)	122.7 (5)
C (2) – P (1) – C (1)	103.5 (2)	C (8) – P (1) – Ir (1)	113.0 (1)	C (31) – C (32) – H (32)	118.7	C (27) – C (32) – H (32)	118.7
C (1) – P (1) – Ir (1)	121.2 (2)	C (1) – P (1) – Ir (1)	107.9 (1)	O (1) – C (33) – H (33A)	109.5	O (1) – C (33) – H (33B)	109.5
N (1) – P (2) – C (1)	107.1 (2)	N (1) – P (2) – C (14)	112.4 (2)	H (33A) – C (33) – H (33B)	109.5	O (1) – C (33) – H (33C)	109.5
C (1) – P (2) – C (14)	108.0 (2)	N (1) – P (2) – C (20)	112.7 (2)	H (33A) – C (33) – H (33C)	109.5	H (33B) – C (33) – H (33C)	109.5
C (1) – P (2) – C (20)	107.3 (2)	C (14) – P (2) – C (2)	108.9 (2)	C (41) – C (34) – H (34A)	112.2 (4)	C (41) – C (34) – H (34A)	109.2
116.4 (5)	C (26) – N (1) – P (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	C (35) – C (34) – H (34A)	109.2	C (41) – C (34) – H (34B)	109.2
125.6 (2)	P (2) – N (1) – Ir (1)	111.1 (2)	111.1 (2)	C (35) – C (34) – H (34B)	109.2	H (34A) – C (34) – H (34B)	107.9
105.7 (2)	P (2) – C (1) – H (1A)	110.6	110.6	C (36) – C (35) – C (34)	127.7 (4)	C (36) – C (35) – Ir (1)	71.3 (2)
110.6	P (2) – C (1) – H (1B)	110.6	110.6	C (34) – C (35) – Ir (1)	112.4 (3)	C (36) – C (35) – H (35)	116.2
110.6	H (1A) – C (1) – H (1B)	108.7	108.7	C (34) – C (35) – H (35)	116.2	Ir (1) – C (35) – H (35)	86.1
119.6 (4)	C (7) – C (2) – P (1)	123.4 (4)	123.4 (4)	C (35) – C (36) – C (37)	124.4 (4)	C (35) – C (36) – Ir (1)	70.0 (2)
117.0 (3)	C (2) – C (3) – C (4)	120.0 (5)	120.0 (5)	C (37) – C (36) – Ir (1)	112.7 (3)	C (35) – C (36) – H (36)	117.8
120.0	C (4) – C (3) – H (3)	120.0	120.0	C (37) – C (36) – H (36)	117.8	Ir (1) – C (36) – H (36)	87.3
119.0 (6)	C (3) – C (4) – H (4)	120.5	120.5	C (38) – C (37) – C (36)	113.7 (3)	C (38) – C (37) – H (37A)	108.8
120.5	C (6) – C (5) – C (4)	120.3 (5)	120.3 (5)	C (36) – C (37) – H (37A)	108.8	C (38) – C (37) – H (37B)	108.8
119.9	C (4) – C (5) – H (5)	119.9	119.9	C (36) – C (37) – H (37B)	108.8	H (37A) – C (37) – H (37B)	107.7
120.6 (5)	C (5) – C (6) – H (6)	119.7	119.7	C (37) – C (38) – H (38A)	114.7 (4)	C (37) – C (38) – H (38A)	108.6
119.7	C (2) – C (7) – C (6)	120.5 (5)	120.5 (5)	C (39) – C (38) – H (38A)	108.6	C (37) – C (38) – H (38B)	108.6
119.8	C (6) – C (7) – H (7)	119.8	119.8	C (39) – C (38) – H (38B)	108.6	H (38A) – C (38) – H (38B)	107.6
119.5 (5)	C (9) – C (8) – P (1)	120.9 (3)	120.9 (3)	C (40) – C (39) – C (38)	126.7 (4)	C (40) – C (39) – Ir (1)	74.3 (2)
119.7 (3)	C (10) – C (9) – C (8)	119.3 (4)	119.3 (4)	C (38) – C (39) – Ir (1)	107.0 (3)	C (40) – C (39) – H (39)	116.7
120.3	C (8) – C (9) – H (9)	120.3	120.3	C (38) – C (39) – H (39)	116.7	Ir (1) – C (39) – H (39)	88.7
121.0 (5)	C (9) – C (10) – H (10)	119.5	119.5	C (39) – C (40) – Ir (1)	123.3 (4)	C (39) – C (40) – Ir (1)	69.5 (2)
119.5	C (10) – C (11) – C (12)	119.7 (5)	119.7 (5)	C (41) – C (40) – Ir (1)	111.8 (3)	C (39) – C (40) – H (40)	118.3
120.2	C (12) – C (11) – H (11)	120.2	120.2	C (41) – C (40) – H (40)	118.3	Ir (1) – C (40) – H (40)	88.8
119.8 (5)	C (13) – C (12) – H (12)	120.1	120.1	C (40) – C (41) – H (41A)	113.1 (4)	C (40) – C (41) – H (41A)	109.0
120.1	C (12) – C (13) – C (8)	120.6 (4)	120.6 (4)	C (34) – C (41) – H (41A)	109.0	C (40) – C (41) – H (41B)	109.0
119.7	C (8) – C (13) – H (13)	119.7	119.7	C (34) – C (41) – H (41B)	109.0	H (41A) – C (41) – H (41B)	107.8
118.5 (5)	C (19) – C (14) – P (2)	119.2 (3)	119.2 (3)	C (84) – Ir (3) – C (87)	98.4 (2)	C (84) – Ir (3) – C (87)	83.3 (2)
122.1 (4)	C (16) – C (15) – C (14)	121.3 (5)	121.3 (5)	C (88) – Ir (3) – C (88)	38.7 (2)	C (84) – Ir (3) – C (83)	38.8 (2)
119.4	C (14) – C (15) – H (15)	119.4	119.4	C (88) – Ir (3) – C (83)	82.4 (2)	C (87) – Ir (3) – C (83)	92.5 (2)
118.8 (5)	C (15) – C (16) – H (16)	120.6	120.6	C (84) – Ir (3) – Cl (2)	161.6 (2)	C (88) – Ir (3) – Cl (2)	84.7 (2)
120.6	C (18) – C (17) – C (16)	120.2 (6)	120.2 (6)	C (87) – Ir (3) – Cl (2)	88.0 (3)	C (83) – Ir (3) – Cl (2)	158.5 (2)
119.9	C (16) – C (17) – H (17)	119.9	119.9	C (84) – Ir (3) – Cl (1)	88.5 (4)	C (88) – Ir (3) – Cl (1)	155.0 (3)
121.0 (5)	C (19) – C (18) – H (18)	119.5	119.5	C (87) – Ir (3) – Cl (1)	165.8 (4)	C (83) – Ir (3) – Cl (1)	88.3 (4)
119.5	C (18) – C (19) – C (14)	120.2 (5)	120.2 (5)	Cl (2) – Ir (3) – Cl (1)	96.3 (5)	C (84) – Ir (3) – Br (1)	89.6 (3)
119.9	C (14) – C (19) – H (19)	119.9	119.9	C (88) – Ir (3) – Br (1)	160.7 (2)	C (87) – Ir (3) – Br (1)	160.6 (2)
119.9 (4)	C (25) – C (20) – P (2)	121.8 (4)	121.8 (4)	C (83) – Ir (3) – Br (1)	93.2 (2)	Cl (2) – Ir (3) – Br (1)	93.3 (3)
118.3 (3)	C (20) – C (21) – C (22)	120.1 (5)	120.1 (5)	Cl (1) – Ir (3) – Br (1)	6.6 (4)	C (84) – Ir (3) – Br (2)	155.6 (2)
119.9	C (22) – C (21) – H (21)	119.9	119.9	C (88) – Ir (3) – Br (2)	91.9 (2)	C (87) – Ir (3) – Br (2)	91.2 (2)
119.8 (6)	C (23) – C (22) – H (22)	120.1	120.1	C (83) – Ir (3) – Br (2)	165.6 (2)	Cl (2) – Ir (3) – Br (2)	8.2 (2)
120.1	C (22) – C (23) – C (24)	120.8 (5)	120.8 (5)	Cl (1) – Ir (3) – Br (2)	91.4 (4)	Br (1) – Ir (3) – Br (2)	87.8 (2)
119.6	C (24) – C (23) – H (23)	119.6	119.6	C (84) – C (83) – C (90)	121.4 (4)	C (84) – C (83) – Ir (3)	69.8 (3)
119.5 (5)	C (23) – C (24) – H (24)	120.3	120.3	C (90) – C (83) – Ir (3)	113.4 (4)	C (84) – C (83) – H (83)	119.3
120.3	C (20) – C (25) – C (24)	119.9 (5)	119.9 (5)	C (90) – C (83) – H (83)	119.3	Ir (3) – C (83) – H (83)	87.0
120.0	C (24) – C (25) – H (25)	120.0	120.0	C (83) – C (84) – C (85)	124.0 (5)	C (83) – C (84) – Ir (3)	71.3 (3)
112.8 (4)	N (1) – C (26) – H (26A)	109.0	109.0	C (85) – C (84) – Ir (3)	110.5 (4)	C (83) – C (84) – H (84)	118.0
109.0	N (1) – C (26) – H (26B)	109.0	109.0	C (85) – C (84) – H (84)	118.0	Ir (3) – C (84) – H (84)	88.1
109.0	H (26A) – C (26) – H (26B)	107.8	107.8	C (86) – C (85) – C (84)	114.7 (5)	C (86) – C (85) – H (85A)	108.6
116.5 (5)	C (28) – C (27) – C (26)	124.1 (4)	124.1 (4)	C (84) – C (85) – H (85A)	108.6	C (86) – C (85) – H (85B)	108.6
119.3 (5)	C (29) – C (28) – C (27)	120.5 (5)	120.5 (5)	C (84) – C (85) – H (85B)	108.6	H (85A) – C (85) – H (85B)	107.6
119.8	C (27) – C (28) – H (28)	119.8	119.8	C (85) – C (86) – C (87)	113.3 (4)	C (85) – C (86) – H (86A)	108.9

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for **I-16**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (87)-C (86)-H (86A)	108.9					
C (87)-C (86)-H (86B)	108.9					
C (88)-C (87)-C (86)	122.7 (5)					
C (86)-C (87)-Ir (3)	112.3 (4)					
C (86)-C (87)-H (87)	118.6					
C (87)-C (88)-C (89)	124.3 (5)					
C (87)-C (88)-Ir (3)	111.3 (4)					
C (87)-C (88)-H (88)	117.9					
C (88)-C (89)-C (90)	114.2 (5)					
C (87)-C (88)-H (88)	117.9					
C (88)-C (89)-H (89A)	108.7					
C (88)-C (89)-H (89B)	108.7					
C (90)-C (89)-H (89B)	108.7					
C (89)-C (90)-C (83)	112.2 (4)					
C (89)-C (90)-H (90A)	109.2					
C (83)-C (90)-H (90A)	109.2					
C (83)-C (90)-H (90B)	109.2					
C (91)-Ir (4)-C (95)	96.6 (2)					
C (95)-Ir (4)-C (96)	38.8 (2)					
C (95)-Ir (4)-C (92)	81.6 (2)					
C (95)-Ir (4)-C (93)	95.0 (4)					
C (96)-Ir (4)-Cl (3)	166.6 (5)					
C (91)-Ir (4)-Cl (4)	154.9 (3)					
C (96)-Ir (4)-Cl (4)	87.7 (3)					
Cl (3)-Ir (4)-Cl (4)	90.0 (4)					
C (95)-Ir (4)-Br (3)	153.3 (3)					
C (92)-Ir (4)-Br (3)	88.0 (2)					
Cl (4)-Ir (4)-Br (3)	95.2 (3)					
C (95)-Ir (4)-Br (4)	96.1 (2)					
C (92)-Ir (4)-Br (4)	171.0 (2)					
Cl (4)-Ir (4)-Br (4)	7.7 (3)					
C (92)-C (91)-C (98)	124.3 (5)					
C (98)-C (91)-Ir (4)	112.4 (4)					
C (98)-C (91)-H (91)	117.8					
C (91)-C (92)-C (93)	121.4 (5)					
C (93)-C (92)-H (92)	112.9 (4)					
C (94)-C (93)-C (92)	119.3					
C (94)-C (93)-H (93A)	113.5 (5)					
C (92)-C (93)-H (93B)	108.9					
C (92)-C (93)-H (93B)	108.9					
C (93)-C (94)-C (95)	113.8 (5)					
C (95)-C (94)-H (94A)	108.8					
C (95)-C (94)-H (94B)	108.8					
C (96)-C (95)-C (94)	126.1 (5)					
C (94)-C (95)-Ir (4)	112.4 (4)					
C (94)-C (95)-H (95)	117.0					
C (95)-C (96)-C (97)	121.8 (5)					
C (97)-C (96)-Ir (4)	112.7 (4)					
C (97)-C (96)-H (96)	119.1					
C (98)-C (97)-C (96)	114.8 (5)					
C (98)-C (97)-H (97A)	108.6					
C (96)-C (97)-H (97B)	108.6					
C (97)-C (98)-C (91)	113.7 (5)					
C (91)-C (98)-H (98A)	108.8					
C (91)-C (98)-H (98B)	108.8					
C (85)-C (86)-H (86B)	108.9					
H (86A)-C (86)-H (86B)	107.7					
C (88)-C (87)-Ir (3)	70.2 (3)					
C (88)-C (87)-H (87)	118.6					
Ir (3)-C (87)-H (87)	87.6					
C (87)-C (88)-Ir (3)	71.1 (3)					
C (87)-C (88)-H (88)	117.9					
Ir (3)-C (88)-H (88)	87.6					
C (88)-C (89)-H (89A)	108.7					
C (88)-C (89)-H (89B)	108.7					
H (89A)-C (89)-H (89B)	107.6					
C (89)-C (90)-H (90A)	109.2					
C (89)-C (90)-H (90B)	109.2					
H (90A)-C (90)-H (90B)	107.9					
C (91)-Ir (4)-C (96)	81.8 (2)					
C (91)-Ir (4)-C (92)	39.4 (2)					
C (96)-Ir (4)-C (92)	92.5 (2)					
C (95)-Ir (4)-Cl (3)	154.4 (5)					
C (92)-Ir (4)-Cl (3)	93.2 (3)					
C (95)-Ir (4)-Cl (4)	89.2 (3)					
C (92)-Ir (4)-Cl (4)	164.8 (3)					
C (91)-Ir (4)-Br (3)	90.6 (2)					
C (96)-Ir (4)-Br (3)	167.3 (3)					
Cl (3)-Ir (4)-Br (3)	5.2 (5)					
C (91)-Ir (4)-Br (4)	149.5 (2)					
C (96)-Ir (4)-Br (4)	91.1 (2)					
Cl (3)-Ir (4)-Br (4)	85.2 (3)					
Br (3)-Ir (4)-Br (4)	90.4 (2)					
C (92)-C (91)-Ir (4)	71.4 (3)					
C (92)-C (91)-H (91)	117.8					
Ir (4)-C (91)-H (91)	86.2					
C (91)-C (92)-Ir (4)	69.2 (3)					
C (91)-C (92)-H (92)	119.3					
Ir (4)-C (92)-H (92)	88.0					
C (94)-C (93)-H (93A)	108.9					
C (94)-C (93)-H (93B)	108.9					
H (93A)-C (93)-H (93B)	107.7					
C (93)-C (94)-H (94A)	108.8					
C (93)-C (94)-H (94B)	107.7					
H (94A)-C (94)-H (94B)	107.7					
C (96)-C (95)-Ir (4)	70.7 (3)					
C (96)-C (95)-H (95)	117.0					
Ir (4)-C (95)-H (95)	86.8					
C (95)-C (96)-Ir (4)	70.5 (3)					
C (95)-C (96)-H (96)	119.1					
Ir (4)-C (96)-H (96)	86.9					
C (98)-C (97)-H (97A)	108.6					
C (98)-C (97)-H (97B)	108.6					
H (97A)-C (97)-H (97B)	107.5					
C (97)-C (98)-H (98A)	108.8					
C (97)-C (98)-H (98B)	108.8					
H (98A)-C (98)-H (98B)	107.7					
Ir (1)	15 (1)	16 (1)	22 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
P (1)	17 (1)	17 (1)	24 (1)	0 (1)	-3 (1)	-1 (1)
P (2)	19 (1)	23 (1)	21 (1)	2 (1)	-1 (1)	-3 (1)
O (1)	66 (3)	50 (3)	70 (3)	-32 (2)	18 (2)	-22 (2)
N (1)	18 (2)	21 (2)	21 (2)	4 (2)	1 (2)	1 (2)
Ir (2)	15 (1)	17 (1)	21 (1)	0 (1)	-2 (1)	-2 (1)
P (3)	17 (1)	20 (1)	23 (1)	-1 (1)	-2 (1)	-1 (1)
P (4)	19 (1)	25 (1)	19 (1)	2 (1)	-1 (1)	-3 (1)
O (2)	54 (2)	40 (2)	50 (2)	24 (2)	6 (2)	-3 (2)
N (2)	18 (2)	14 (2)	27 (2)	4 (2)	0 (2)	2 (1)
C (42)	20 (2)	25 (2)	20 (2)	1 (2)	-2 (2)	-3 (2)
C (43)	24 (2)	30 (3)	21 (2)	1 (2)	-2 (2)	-3 (2)
C (44)	25 (2)	50 (3)	29 (3)	-12 (2)	-2 (2)	-6 (2)
C (45)	36 (3)	57 (4)	40 (3)	-20 (3)	6 (2)	-1 (3)
C (46)	33 (3)	51 (4)	44 (3)	-19 (3)	4 (2)	-15 (3)
C (47)	22 (2)	44 (3)	31 (3)	-5 (2)	1 (2)	-5 (2)
C (48)	24 (2)	25 (3)	32 (3)	8 (2)	3 (2)	-2 (2)
C (49)	36 (3)	44 (3)	37 (3)	5 (3)	-3 (2)	-5 (2)
C (50)	46 (4)	86 (6)	56 (4)	46 (4)	8 (3)	0 (4)
C (51)	54 (4)	52 (4)	38 (3)	-29 (3)	2 (3)	-14 (3)
C (52)	61 (4)	36 (4)	95 (6)	35 (4)	27 (4)	-2 (3)
C (53)	65 (4)	29 (3)	81 (5)	5 (3)	11 (4)	-11 (3)
C (54)	55 (3)	26 (3)	54 (4)	7 (3)	2 (3)	-14 (3)
C (55)	17 (2)	20 (2)	37 (3)	9 (2)	3 (2)	0 (2)
C (56)	24 (2)	30 (3)	52 (3)	10 (2)	-5 (2)	-7 (2)
C (57)	10 (2)	40 (3)	98 (5)	34 (4)	-12 (3)	1 (2)
C (58)	30 (3)	30 (3)	81 (5)	1 (3)	16 (3)	-3 (2)
C (59)	47 (3)	33 (3)	56 (4)	-4 (3)	9 (3)	0 (3)
C (60)	39 (3)	34 (3)	35 (3)	-8 (2)	-2 (2)	1 (2)
C (61)	21 (2)	31 (3)	27 (3)	6 (2)	-7 (2)	-5 (2)
C (62)	28 (3)	62 (4)	33 (3)	-12 (3)	2 (2)	-13 (3)
C (63)	44 (3)	106 (5)	37 (3)	-37 (3)	3 (3)	-32 (3)
C (64)	46 (3)	101 (5)	42 (4)	-29 (3)	-7 (3)	-28 (4)
C (65)	35 (3)	61 (4)	44 (3)	-9 (3)	-20 (3)	-18 (3)
C (66)	20 (2)	34 (3)	38 (3)	-1 (2)	-1 (2)	-2 (2)
C (67)	22 (2)	23 (2)	22 (2)	0 (2)	-2 (2)	-2 (2)
C (68)	22 (2)	21 (2)	31 (3)	6 (2)	-2 (2)	0 (2)
C (69)	26 (2)	25 (3)	32 (3)	3 (2)	3 (2)	3 (2)
C (70)	39 (3)	28 (3)	33 (3)	-4 (2)	1 (2)	3 (2)
C (71)	51 (3)	20 (3)	37 (3)	-8 (2)	7 (3)	-8 (2)
C (72)	37 (3)	40 (3)	38 (3)	-7 (2)	-2 (2)	-9 (2)
C (73)	21 (2)	28 (3)	40 (3)	-8 (2)	2 (2)	2 (2)
C (74)	75 (4)	39 (4)	72 (5)	-31 (3)	12 (4)	15 (3)
C (75)	15 (2)	28 (3)	30 (3)	10 (2)	-6 (2)	-5 (2)
C (76)	17 (2)	29 (3)	30 (3)	4 (2)	4 (2)	2 (2)
C (77)	31 (3)	33 (3)	29 (3)	-6 (2)	3 (2)	3 (2)
C (78)	35 (3)	48 (3)	26 (3)	9 (2)	-2 (2)	-12 (2)
C (79)	22 (2)	28 (3)	39 (3)	-1 (2)	14 (2)	-6 (2)
C (80)	22 (2)	29 (3)	30 (3)	-1 (2)	1 (2)	-8 (2)
C (81)	28 (3)	30 (3)	44 (3)	-8 (2)	0 (2)	-4 (2)
C (82)	31 (3)	34 (3)	41 (3)	3 (2)	-7 (2)	-14 (2)
Ir (1)	15 (1)	16 (1)	22 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
P (1)	17 (1)	17 (1)	24 (1)	0 (1)	-3 (1)	-1 (1)
P (2)	19 (1)	23 (1)	21 (1)	2 (1)	-1 (1)	-3 (1)
O (1)	66 (3)	50 (3)	70 (3)	-32 (2)	18 (2)	-22 (2)
N (1)	18 (2)	21 (2)	21 (2)	4 (2)	1 (2)	1 (2)

C (1)	16(2)	24(2)	21(2)	-1(2)	1(2)	-5(2)	Cl(4)	26(1)	23(1)	49(2)	-7(1)	7(1)	-3(1)
C (2)	21(2)	23(2)	31(3)	-2(2)	3(2)	-2(2)	Br(4)	26(1)	23(1)	49(2)	-7(1)	7(1)	-3(1)
C (3)	25(2)	29(3)	45(3)	-7(2)	1(2)	0(2)	C(91)	39(3)	30(3)	52(4)	5(3)	-17(3)	-12(2)
C (4)	48(3)	32(3)	60(4)	-17(3)	18(3)	-13(3)	C(92)	49(3)	23(3)	39(3)	1(2)	-2(3)	-7(2)
C (5)	21(3)	24(3)	87(5)	-10(3)	6(3)	3(2)	C(93)	51(3)	46(4)	56(4)	8(3)	-12(3)	1(3)
C (6)	24(3)	34(3)	64(4)	-11(3)	-12(3)	4(2)	C(94)	92(5)	76(5)	67(5)	0(4)	-52(4)	-19(4)
C (7)	20(2)	26(3)	46(3)	-6(2)	-6(2)	-4(2)	C(95)	52(4)	55(4)	37(3)	-10(3)	-7(3)	-10(3)
C (8)	19(2)	24(2)	28(3)	1(2)	-3(2)	-4(2)	C(96)	51(3)	41(3)	37(3)	-13(3)	19(3)	-8(3)
C (9)	25(2)	32(3)	30(3)	-7(2)	-8(2)	0(2)	C(97)	64(4)	58(4)	73(5)	5(4)	35(4)	-17(4)
C (10)	31(3)	45(3)	52(4)	-3(3)	-12(3)	-8(2)	C(98)	45(3)	75(5)	79(5)	-1(4)	-7(3)	-36(3)
C (11)	58(4)	52(4)	43(4)	-18(3)	-21(3)	-4(3)	-----						
C (12)	43(3)	71(4)	34(3)	-16(3)	-3(3)	-10(3)	The anisotropic displacement factor exponent takes the form						
C (13)	28(3)	45(3)	26(3)	-8(2)	-5(2)	-10(2)	2 pi^2 [h^2a^2U(11) +...+ 2hka*b*U(12)]						
C (14)	31(2)	30(3)	20(2)	-3(2)	-4(2)	-4(2)	Table 5. Hydrogen Coordinates (A x 10^4) and equivalent isotropic						
C (15)	33(3)	67(4)	33(3)	-21(3)	-3(2)	-7(3)	displacement parameters (A^2 x 10^3) for <b>I-16</b>						
C (16)	40(3)	85(5)	54(4)	-42(3)	-7(3)	-3(3)	-----						
C (17)	55(4)	64(4)	52(4)	-38(3)	-16(3)	-4(3)	atom						
C (18)	46(3)	55(4)	49(4)	-20(3)	-17(3)	-17(3)	x						
C (19)	25(2)	50(3)	30(3)	-10(2)	-7(2)	-6(2)	y						
C (20)	21(2)	27(3)	26(3)	6(2)	-1(2)	-3(2)	z						
C (21)	51(3)	28(3)	37(3)	7(2)	-3(2)	-13(2)	U(eq)						
C (22)	50(3)	28(3)	64(4)	1(3)	-2(3)	-11(3)	H (42A)	6947	3153	4371	4371	27	27
C (23)	43(3)	32(3)	53(4)	18(3)	10(3)	5(3)	H (42B)	7241	2461	3998	3998	27	27
C (24)	47(3)	41(3)	40(3)	13(3)	5(3)	1(3)	H (44)	7191	3514	5227	5227	41	41
C (25)	31(3)	39(3)	36(3)	5(2)	-8(2)	-7(2)	H (45)	7451	4436	5747	5747	55	55
C (26)	19(2)	21(2)	32(3)	8(2)	1(2)	3(2)	H (46)	11440	3916	5314	5314	50	50
C (27)	31(3)	15(2)	29(3)	2(2)	4(2)	-1(2)	H (47)	11154	3001	4771	4771	39	39
C (28)	30(3)	27(3)	40(3)	-3(2)	-3(2)	-3(2)	H (49)	8887	2037	5696	5696	48	48
C (29)	38(3)	43(3)	43(3)	-18(3)	1(2)	-11(3)	H (50)	8570	957	6242	6242	84	84
C (30)	45(3)	30(3)	47(4)	-14(3)	16(3)	-11(3)	H (51)	9583	4666	5773	5773	56	56
C (31)	42(3)	30(3)	43(3)	-4(3)	9(3)	7(2)	H (52)	8262	18	5780	5780	88	88
C (32)	34(3)	29(3)	35(3)	5(2)	6(2)	4(2)	H (53)	8155	140	4767	4767	74	74
C (33)	81(5)	56(5)	127(7)	-53(4)	37(5)	-11(4)	H (54)	8466	1198	4210	4210	56	56
C (34)	31(3)	33(3)	49(3)	-14(2)	-3(2)	-9(2)	H (56)	6160	4275	2800	2800	43	43
C (35)	20(2)	13(2)	48(3)	-1(2)	0(2)	-2(2)	H (57)	4783	5377	2997	2997	63	63
C (36)	20(2)	18(2)	38(3)	12(2)	-4(2)	-5(2)	H (58)	4937	5968	3819	3819	61	61
C (37)	26(2)	34(3)	32(3)	11(2)	-3(2)	-5(2)	H (59)	6498	5526	4414	4414	58	58
C (38)	34(3)	34(3)	21(3)	-3(2)	6(2)	0(2)	H (60)	7856	4454	4223	4223	44	44
C (39)	14(2)	25(2)	30(3)	2(2)	4(2)	3(2)	H (62)	9571	2818	2328	2328	48	48
C (40)	13(2)	28(3)	35(3)	2(2)	2(2)	-4(2)	H (63)	9049	2246	1571	1571	71	71
C (41)	29(3)	35(3)	42(3)	1(2)	-12(2)	-6(2)	H (64)	6899	2055	1625	1625	71	71
Ir (3)	20(1)	30(1)	30(1)	-9(1)	-2(1)	-4(1)	H (65)	5274	2437	2429	2429	52	52
Cl (1)	23(2)	31(2)	26(2)	-6(1)	-4(1)	1(2)	H (66)	5801	2985	3179	3179	38	38
Br (1)	23(2)	31(2)	26(2)	-6(1)	-4(1)	1(2)	H (67A)	11143	1500	4345	4345	27	27
Cl (2)	23(1)	29(1)	32(1)	-8(1)	-2(1)	-2(1)	H (67B)	12176	1973	3978	3978	27	27
Br (2)	23(1)	29(1)	32(1)	-8(1)	-2(1)	-2(1)	H (69)	13505	917	3552	3552	36	36
C (83)	35(3)	31(3)	42(3)	4(2)	-3(2)	-7(2)	H (70)	13937	98	2834	2834	42	42
C (84)	47(3)	39(3)	39(3)	5(2)	-13(3)	-21(3)	H (72)	10269	754	2465	2465	46	46
C (85)	37(3)	76(5)	57(4)	13(4)	-9(3)	-25(3)	H (73)	9859	1566	3189	3189	37	37
C (86)	43(3)	86(4)	39(4)	-2(3)	5(3)	-19(3)	H (74A)	14194	-531	2014	2014	100	100
C (87)	35(3)	64(4)	20(3)	-9(2)	3(2)	-8(3)	H (74B)	13312	-1042	1830	1830	100	100
C (88)	41(3)	54(4)	23(3)	-14(2)	-5(2)	-12(3)	H (74C)	13358	-987	2518	2518	100	100
C (89)	64(4)	71(5)	51(4)	1(3)	-29(3)	-14(4)	H (75)	12368	2999	3809	3809	30	30
C (90)	45(3)	56(4)	50(4)	13(3)	-22(3)	-9(3)	H (76)	12351	2536	2956	2956	33	33
Ir (4)	19(1)	24(1)	35(1)	-8(1)	-2(1)	-2(1)	H (77A)	13290	3030	2043	2043	40	40
Cl (3)	38(1)	26(2)	29(1)	-12(1)	-6(1)	-2(2)	H (77B)	13430	3718	2345	2345	40	40
Br (3)	38(1)	26(2)	29(1)	-12(1)	-6(1)	-2(2)	H (78A)	11345	3486	1834	1834	44	44
							H (78B)	11875	4214	1845	1845	44	44

H (79)	9629	3931	2545	37	H (89A)	4455	1539	6747
H (80)	9823	4486	3365	33	H (89B)	5805	1578	6293
H (81A)	12401	4636	2724	41	H (90A)	3981	680	6304
H (81B)	11675	5055	3296	41	H (90B)	5547	519	6106
H (82A)	12291	4164	3935	42	H (91)	2808	1317	-11
H (82B)	13550	4102	3415	42	H (92)	4968	844	94
H (1A)	2833	7580	1021	25	H (93A)	3995	620	1340
H (1B)	3100	6957	574	25	H (93B)	5489	383	1028
H (3)	2079	5671	608	41	H (94A)	6081	1347	1198
H (4)	3444	4604	320	58	H (94B)	4819	1381	1717
H (5)	5031	4045	913	56	H (95)	5131	2406	825
H (6)	5285	4565	1728	49	H (96)	2947	2796	804
H (7)	3947	5628	2008	37	H (97A)	2411	1636	1645
H (9)	4197	7063	1703	35	H (97B)	1314	2227	1404
H (10)	4826	7427	2525	30	H (98A)	1083	1597	739
H (11)	3448	7437	3445	59	H (98B)	1754	955	1141
H (12)	1356	7121	3538	59				
H (13)	688	6795	2720	39				
H (15)	2712	6854	-391	52				
H (16)	2428	6085	-1050	70				
H (17)	329	5797	-1011	66				
H (18)	-1437	6305	-338.0000	56				
H (19)	-1174	7095	300	41				
H (21)	1891	8792	913	47				
H (22)	2298	9900	468	58				
H (23)	1967	10230	-503.0000	58				
H (24)	1246	9461	-1045	54				
H (25)	840	8346	-601	43				
H (26A)	-2149	8144	1118	32				
H (26B)	-1134	8615	732	32				
H (28)	299	8399	1907	39				
H (29)	-31	9138	2679	49				
H (31)	-3560	10051	2290	51				
H (32)	-3280	9297	1536	43				
H (33A)	-2912	10970	2725	138				
H (33B)	-2865	10917	3424	138				
H (33C)	-3777	10472	3177	138				
H (34A)	-1641.0001	5450	1107	45				
H (34B)	-2024	5044	1746	45				
H (35)	232	5565	1435	33				
H (36)	438	5935	2320	31				
H (37A)	-2152	5680	2808	38				
H (37B)	-1174	5931	3170	38				
H (38A)	-1908	7063	2987	38				
H (38B)	-3215	6758	2962	38				
H (39)	-2110	7577	2063	30				
H (40)	-2492	7070	1275	32				
H (41A)	-3597	6095	1426	41				
H (41B)	-3413	5983	2110	41				
H (83)	5351	946	5114	44				
H (84)	3294	1189	4837	48				
H (85A)	1324	1404	5465	67				
H (85B)	1938	798	5915	67				
H (86A)	2192	1557	6511	68				
H (86B)	1065	2062	6211	68				
H (87)	2588	2770	5705	49				
H (88)	4729	2581	5862	46				

Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 538  
Reflections / parameter 16  
wR2 0.1358  
R1 0.0471  
Weights a, b 0.0701 ; 0.0000  
GoF 1.024  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 1.047(0.091) / -0.925(0.091)

Note: An highly disordered ether molecule located near 0, 0, 0.25 was accounted for using the Platon SQUEEZE function.

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **I-18**

atom	x	y	z	U(eq)
-----				
Ru(1)	6386(1)	463(1)	434(1)	23(1)
Cl(1)	5991(1)	1081(1)	-729(1)	30(1)
Cl(2)	6700(1)	466(1)	1693(1)	24(1)
P(1)	5783(1)	-1078(1)	596(1)	25(1)
P(2)	6454(1)	-1329(1)	418(1)	24(1)
P(3)	6885(1)	1078(1)	332(1)	26(1)
O(1)	5971(1)	5480(2)	1255(1)	60(1)
N(1)	5892(1)	174(2)	528(1)	26(1)
C(1)	6196(1)	-1872(2)	873(1)	27(1)
C(2)	5600(1)	1028(3)	317(2)	33(1)
C(3)	5732(1)	2172(3)	592(1)	28(1)
C(4)	5943(1)	2403(3)	1291(2)	41(1)
C(5)	6030(1)	3489(3)	1541(2)	49(1)
C(6)	5906(1)	4365(3)	1081(2)	46(1)
C(7)	5701(1)	4160(3)	362(2)	37(1)
C(8)	5618(1)	3084(3)	138(2)	37(1)
C(9)	6363(5)	5600(10)	1955(6)	60(2)
C(9A)	6137(3)	5760(6)	1977(3)	60(2)
C(10)	5449(1)	-1743(3)	-189(1)	29(1)
C(11)	5316(1)	-1163(3)	-820(2)	39(1)
C(12)	5061(1)	-1668(3)	-1423(2)	52(1)
C(13)	4935(1)	-2715(4)	-1402(2)	54(1)
C(14)	5066(1)	-3318(3)	-787(2)	49(1)
C(15)	5326(1)	-2811(3)	-176(2)	39(1)
C(16)	5622(1)	-1177(3)	1251(1)	28(1)
C(17)	5281(1)	-1550(3)	1133(2)	40(1)
C(18)	5174(1)	-1500(4)	1655(2)	58(1)
C(19)	5414(1)	-1129(4)	2317(2)	58(1)
C(20)	5754(1)	-754(3)	2441(2)	45(1)
C(21)	5852(1)	-748(3)	1907(2)	35(1)
C(22)	6902(1)	-2008(2)	895(1)	26(1)
C(23)	7063(1)	-2154(3)	1618(1)	30(1)
C(24)	7401(1)	-2658(3)	1965(2)	34(1)
C(25)	7587(1)	-3017(3)	1603(2)	38(1)
C(26)	7434(1)	-2860(3)	888(2)	37(1)
C(27)	7095(1)	-2363(3)	537(2)	32(1)
C(28)	6264(1)	-2148(3)	-396(1)	29(1)
C(29)	6111(1)	-1636(3)	-1045(1)	39(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

C(30)	5972(1)	-2295(3)	-1646(2)	48(1)
C(31)	5980(1)	-3414(3)	-1607(2)	53(1)
C(32)	6131(1)	-3953(3)	-952(2)	50(1)
C(33)	6272(1)	-3309(3)	-357(2)	43(1)
C(34)	6822(1)	1247(3)	-559(1)	29(1)
C(35)	6824(1)	2286(3)	-847(2)	36(1)
C(36)	6776(1)	2355(3)	-1529(2)	43(1)
C(37)	6727(1)	1396(3)	-1924(2)	43(1)
C(38)	6723(1)	368(3)	-1646(2)	38(1)
C(39)	6769(1)	301(3)	-971(1)	33(1)
C(40)	7345(1)	477(2)	766(1)	28(1)
C(41)	7491(1)	159(3)	1462(1)	32(1)
C(42)	7834(1)	-322(3)	1795(2)	37(1)
C(43)	8038(1)	-495(3)	1443(2)	38(1)
C(44)	7901(1)	-175(3)	747(2)	37(1)
C(45)	7559(1)	317(2)	414(2)	33(1)
C(46)	6944(1)	2511(2)	663(1)	28(1)
C(47)	6633(1)	3124(3)	508(2)	43(1)
C(48)	6656(1)	4199(3)	762(2)	52(1)
C(49)	6991(1)	4676(3)	1171(2)	45(1)
C(50)	7302(1)	4078(3)	1323(2)	45(1)
C(51)	7280(1)	2999(3)	1071(2)	36(1)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **I-18**

Ru(1)-N(1)	2.154(2)	Ru(1)-P(2)	2.1675(8)	C(4)-C(3)-C(8)	116.7(3)	C(4)-C(3)-C(2)	123.4(3)
Ru(1)-P(3)	2.2782(7)	Ru(1)-Cl(1)	2.3995(6)	C(8)-C(3)-C(2)	119.7(2)	C(3)-C(4)-C(5)	122.2(3)
Ru(1)-Cl(2)	2.4121(6)	P(1)-N(1)	1.591(3)	C(6)-C(5)-C(4)	119.4(3)	C(5)-C(6)-O(1)	125.5(3)
P(1)-Cl(1)	1.797(3)	P(1)-C(16)	1.804(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.0(3)	O(1)-C(6)-C(7)	114.4(3)
P(1)-C(10)	1.808(3)	P(2)-C(22)	1.842(3)	C(8)-C(7)-C(6)	118.8(3)	C(7)-C(8)-C(3)	122.8(3)
P(2)-C(28)	1.843(3)	P(2)-C(1)	1.852(3)	C(15)-C(10)-C(11)	119.7(3)	C(15)-C(10)-P(1)	121.3(2)
P(3)-C(34)	1.821(3)	P(3)-C(46)	1.832(3)	C(11)-C(10)-P(1)	119.0(2)	C(12)-C(11)-C(10)	119.3(3)
P(3)-C(40)	1.836(3)	O(1)-C(6)	1.381(4)	C(13)-C(12)-C(11)	120.6(3)	C(12)-C(13)-C(14)	121.3(3)
O(1)-C(9A)	1.422(6)	O(1)-C(9)	1.64(1)	C(17)-C(16)-C(15)	118.1(3)	C(10)-C(15)-C(14)	120.8(3)
N(1)-C(2)	1.483(3)	C(2)-C(3)	1.495(4)	C(17)-C(16)-C(21)	118.3(3)	C(17)-C(16)-P(1)	125.1(2)
C(3)-C(4)	1.379(4)	C(3)-C(8)	1.397(4)	C(21)-C(16)-P(1)	116.3(2)	C(18)-C(17)-C(16)	120.4(3)
C(4)-C(5)	1.392(5)	C(5)-C(6)	1.373(4)	C(17)-C(18)-C(19)	120.5(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.6(3)
C(6)-C(7)	1.406(4)	C(7)-C(8)	1.364(4)	C(21)-C(20)-C(19)	119.6(3)	C(20)-C(21)-C(16)	121.3(3)
C(10)-C(15)	1.380(4)	C(10)-C(11)	1.395(4)	C(27)-C(22)-C(23)	118.3(2)	C(27)-C(22)-P(2)	120.1(2)
C(11)-C(12)	1.383(4)	C(12)-C(13)	1.366(5)	C(23)-C(22)-P(2)	121.6(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.6(3)
C(13)-C(14)	1.383(5)	C(14)-C(15)	1.402(4)	C(25)-C(24)-C(23)	120.5(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.3(3)
C(16)-C(17)	1.381(4)	C(16)-C(21)	1.392(4)	C(27)-C(26)-C(25)	120.4(3)	C(26)-C(27)-C(22)	120.8(3)
C(17)-C(18)	1.377(4)	C(18)-C(19)	1.386(4)	C(29)-C(28)-P(2)	119.4(3)	C(29)-C(28)-F(2)	121.5(2)
C(19)-C(20)	1.375(4)	C(20)-C(21)	1.375(4)	C(33)-C(30)-C(29)	119.1(2)	C(28)-C(29)-C(30)	119.2(3)
C(22)-C(23)	1.392(4)	C(22)-C(23)	1.396(4)	C(31)-C(30)-C(31)	121.3(3)	C(30)-C(31)-C(32)	120.4(3)
C(23)-C(24)	1.384(4)	C(24)-C(25)	1.381(4)	C(33)-C(32)-C(31)	118.7(4)	C(32)-C(33)-C(28)	121.0(3)
C(25)-C(26)	1.387(4)	C(26)-C(27)	1.382(4)	C(35)-C(34)-C(39)	118.5(3)	C(35)-C(34)-P(3)	122.6(2)
C(28)-C(29)	1.387(4)	C(28)-C(33)	1.393(4)	C(39)-C(34)-P(3)	118.9(2)	C(36)-C(35)-C(34)	119.6(3)
C(29)-C(30)	1.395(4)	C(30)-C(31)	1.343(5)	C(37)-C(36)-C(35)	120.4(3)	C(38)-C(37)-C(36)	120.4(3)
C(31)-C(32)	1.411(5)	C(32)-C(33)	1.376(4)	C(37)-C(38)-C(39)	119.1(3)	C(38)-C(39)-C(34)	121.9(3)
C(34)-C(35)	1.391(4)	C(34)-C(39)	1.394(4)	C(41)-C(40)-C(45)	118.1(3)	C(41)-C(40)-P(3)	119.9(2)
C(35)-C(36)	1.390(4)	C(36)-C(37)	1.387(5)	C(45)-C(40)-P(3)	122.0(2)	C(42)-C(41)-C(40)	120.8(3)
C(37)-C(38)	1.372(5)	C(38)-C(39)	1.376(4)	C(43)-C(42)-C(41)	120.6(3)	C(42)-C(43)-C(44)	119.8(3)
C(40)-C(41)	1.389(4)	C(40)-C(45)	1.402(4)	C(45)-C(44)-C(43)	119.8(3)	C(44)-C(45)-C(40)	120.8(3)
C(41)-C(42)	1.385(4)	C(42)-C(43)	1.372(5)	C(47)-C(46)-P(3)	118.6(3)	C(47)-C(46)-F(3)	117.4(2)
C(43)-C(44)	1.389(4)	C(44)-C(45)	1.387(4)	C(51)-C(46)-P(3)	124.0(2)	C(46)-C(47)-C(48)	120.6(3)
C(46)-C(47)	1.378(4)	C(46)-C(51)	1.387(4)	C(49)-C(48)-C(47)	120.5(3)	C(50)-C(49)-C(48)	119.4(3)
C(47)-C(48)	1.385(5)	C(48)-C(49)	1.380(5)	C(49)-C(48)-C(51)	120.4(3)	C(46)-C(51)-C(50)	120.6(3)
C(49)-C(50)	1.368(5)	C(50)-C(51)	1.390(4)				
N(1)-Ru(1)-P(2)	88.66(7)	N(1)-Ru(1)-P(3)	170.36(7)				
P(2)-Ru(1)-P(3)	100.97(3)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	85.62(6)				
P(2)-Ru(1)-Cl(1)	108.73(3)	P(3)-Ru(1)-Cl(1)	90.87(2)				
N(1)-Ru(1)-Cl(2)	86.90(6)	P(2)-Ru(1)-Cl(2)	90.66(2)				
P(3)-Ru(1)-Cl(2)	93.30(2)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	159.01(3)				
N(1)-F(1)-C(1)	105.5(1)	N(1)-P(1)-C(16)	110.5(1)				
C(1)-F(1)-C(16)	109.2(1)	N(1)-P(1)-C(10)	117.2(1)				
C(1)-P(1)-C(10)	106.3(1)	C(16)-P(1)-C(10)	107.9(1)				
C(22)-P(2)-C(28)	100.4(1)	C(22)-P(2)-C(1)	102.5(1)				
C(28)-P(2)-C(1)	122.3(1)	C(22)-P(2)-Ru(1)	122.2(1)				
C(28)-P(2)-Ru(1)	122.7(1)	C(1)-P(2)-Ru(1)	103.3(1)				
C(34)-P(3)-C(46)	103.6(1)	C(34)-P(3)-C(40)	101.7(1)				
C(46)-P(3)-C(40)	104.2(1)	C(34)-P(3)-Ru(1)	115.4(1)				
C(46)-P(3)-Ru(1)	103.5(1)	C(40)-P(3)-Ru(1)	126.1(1)				
C(6)-O(1)-C(9A)	117.5(3)	C(6)-O(1)-C(9)	108.9(5)				
C(9A)-O(1)-C(9)	36.1(5)	C(2)-N(1)-P(1)	117.2(2)				
C(2)-N(1)-Ru(1)	121.7(2)	P(1)-N(1)-Ru(1)	118.4(1)				
P(1)-C(1)-P(2)	108.6(1)	N(1)-C(2)-C(3)	114.3(2)				



Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-18**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	24(1)	27(1)	17(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
Cl(1)	28(1)	39(1)	18(1)	4(1)	7(1)	0(1)
Cl(2)	24(1)	32(1)	14(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
P(1)	23(1)	32(1)	19(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
P(2)	25(1)	27(1)	17(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
P(3)	27(1)	30(1)	19(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
O(1)	91(2)	33(2)	34(1)	-1(1)	8(1)	-13(1)
N(1)	21(1)	30(1)	23(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(1)	29(1)	29(2)	21(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
C(2)	27(1)	36(2)	31(2)	3(1)	9(1)	5(1)
C(3)	26(1)	30(2)	27(1)	1(1)	12(1)	1(1)
C(4)	52(2)	35(2)	29(2)	7(1)	12(1)	1(2)
C(5)	65(2)	39(2)	29(2)	4(2)	10(2)	1(2)
C(6)	58(2)	36(2)	33(2)	1(2)	10(2)	-2(2)
C(7)	41(2)	32(2)	29(2)	6(1)	9(1)	2(1)
C(8)	34(2)	41(2)	27(2)	2(1)	7(1)	2(1)
C(9)	98(6)	37(3)	31(2)	-5(2)	16(4)	-9(4)
C(9A)	98(6)	37(3)	31(2)	-5(2)	16(4)	-9(4)
C(10)	24(1)	37(2)	26(1)	-5(1)	11(1)	-1(1)
C(11)	42(2)	45(2)	26(2)	-2(1)	10(1)	-7(1)
C(12)	55(2)	62(3)	24(2)	-2(2)	4(1)	-2(2)
C(13)	40(2)	68(3)	37(2)	-25(2)	1(1)	-8(2)
C(14)	42(2)	43(2)	52(2)	-14(2)	11(2)	-11(2)
C(15)	37(2)	39(2)	35(2)	-1(2)	12(1)	1(1)
C(16)	28(1)	34(2)	21(1)	5(1)	11(1)	0(1)
C(17)	26(1)	61(2)	28(2)	-1(2)	8(1)	-7(1)
C(18)	34(2)	107(4)	38(2)	-7(2)	20(1)	-20(2)
C(19)	47(2)	107(4)	31(2)	-11(2)	27(2)	-13(2)
C(20)	40(2)	71(3)	23(2)	-7(2)	13(1)	-7(2)
C(21)	29(2)	49(2)	27(2)	1(1)	13(1)	-2(1)
C(22)	24(1)	26(2)	25(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(23)	30(1)	36(2)	21(1)	2(1)	9(1)	-1(1)
C(24)	35(2)	31(2)	26(1)	3(1)	6(1)	-2(1)
C(25)	32(2)	32(2)	42(2)	4(1)	10(1)	5(1)
C(26)	31(2)	38(2)	43(2)	-2(2)	18(1)	3(1)
C(27)	31(1)	36(2)	30(2)	-1(1)	13(1)	-3(1)
C(28)	25(1)	36(2)	25(1)	-2(1)	10(1)	-2(1)
C(29)	44(2)	44(2)	25(1)	-4(1)	12(1)	2(2)
C(30)	55(2)	59(3)	24(2)	-7(2)	11(1)	0(2)
C(31)	57(2)	59(3)	37(2)	-21(2)	15(2)	-8(2)
C(32)	54(2)	38(2)	49(2)	-15(2)	14(2)	-3(2)
C(33)	49(2)	39(2)	32(2)	-7(2)	10(1)	-2(2)
C(34)	23(1)	42(2)	22(1)	1(1)	10(1)	-3(1)
C(35)	34(2)	44(2)	28(2)	3(1)	12(1)	-9(1)
C(36)	36(2)	58(2)	30(2)	17(2)	11(1)	-6(2)
C(37)	32(2)	76(3)	21(1)	8(2)	11(1)	-3(2)
C(38)	30(2)	62(2)	22(1)	-7(2)	11(1)	-1(1)
C(39)	29(1)	42(2)	23(1)	2(1)	9(1)	1(1)
C(40)	26(1)	30(2)	23(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
C(41)	32(1)	37(2)	25(1)	-2(1)	11(1)	-2(1)
C(42)	34(2)	40(2)	28(2)	5(1)	7(1)	-3(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{2U}(11) + \dots + 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{U}(12)$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-18**

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6138	-2670	758	32
H(1B)	6345	-1804	1385	32
H(2A)	5421	790	482	39
H(2B)	5470	1061	-199	39
H(4)	6031	1800	1612	50
H(5)	6175	3623	2026	58
H(7)	5621	4760	38	44
H(8)	5477	2949	-347	44
H(9A)	6325	5525	2372	91
H(9B)	6470	6333	1957	91
H(9C)	6530	5014	1955	91
H(9A1)	5957	5682	2157	91
H(9A2)	6224	6531	2037	91
H(9A3)	6343	5256	2232	91
H(11)	5399	-428.0000	-835	47
H(12)	4974	-1284	-1855	62
H(13)	4753	-3036.0002	-1819	65
H(14)	4982	-4054	-779	59
H(15)	5420	-3209	253	46
H(17)	5119	-1843	688	48
H(18)	4934	1561	1561	70
H(19)	5343	-1135	2682	70
H(20)	5921	-500	2893	54
H(21)	6082	-445	1987	42
H(23)	6937	-1905	1873	36
H(24)	7506	-2758	2457	40
H(25)	7819	-3367	1843	45
H(26)	7562	-3095	637	44
H(27)	6991	-2262	46	39
H(29)	6100	-845	-1081	47
H(30)	5870	-1945	-2091	58
H(31)	5884	-3845	-2023	64
H(32)	6135	-4744	-922.0001	60
H(33)	6376	-3662	88	51
H(35)	6857	2945	-578	43
H(36)	6778	3064	-1727	51
H(37)	6697	1452	-2389	52
H(38)	6689	-289	-1917	46
H(39)	6764	-411	-781.0001	39
H(41)	7353	273	1714	38
H(42)	7929	-535	2271	44
H(43)	8272	-831	1673	46
H(44)	8041	-293	502	44
H(45)	7468	548	-59.0000	39
H(47)	6400	2807	223	52
H(48)	6439	4610	655	62
H(49)	7006	5413	1346	54
H(50)	7534	4403	1603	54
H(51)	7498	2591	1178	43

I-13- Complexe de ruthénium I-19

Table 1. Crystal data for **I-19**

Compound <b>I-19</b>	$\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_3\text{Ru}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molecular formula	
Molecular weight	1009.66
Crystal habit	brownish yellow block
Crystal dimensions (mm)	0.20x0.20x0.18
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$
a ( $\text{\AA}$ )	23.3240(10)
b ( $\text{\AA}$ )	27.3870(10)
c ( $\text{\AA}$ )	14.2800(10)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.00
$\beta$ ( $^\circ$ )	90.0050(10)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.00
V ( $\text{\AA}^3$ )	9121.7(8)
Z	8
d ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1.470
F (000)	4128
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	0.721
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8692 min, 0.8811 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum $\theta$	27.48
HKL ranges	-30 29 ; -35 35 ; -17 18
Reflections measured	48360
Unique data	19432
Rint	0.0365
Reflections used	14704
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	1082
Reflections / parameter	13
wR2	0.1172
R1	0.0437
Weights a, b	0.0662 ; 0.0000
GoF	1.014
difference peak / hole ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ )	1.083(.088) / -0.997(.088)

Note: Pseudo orthorhombic cell. Crystals were found to be twinned by twofold rotation about the 1 0 0 reciprocal lattice direction; twin fraction : 0.490 >

Table 2. Atomic Coordinates ( $A \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for **I-19**

atom	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	4281 (1)	-3659 (1)	-4407 (1)	25 (1)
Cu(1)	4289 (1)	-3141 (1)	-5780 (1)	31 (1)
Cl(2)	4541 (1)	-4254 (1)	-3223 (1)	35 (1)
P(1)	5099 (1)	-2962 (1)	-3122 (1)	26 (1)
P(2)	3850 (1)	-3172 (1)	-3333 (1)	25 (1)
P(3)	3495 (1)	-4074 (1)	-4943 (1)	26 (1)
N(1)	5074 (1)	-3318 (1)	-4019 (3)	26 (1)
N(2)	4908 (2)	-4067 (2)	-5227 (3)	32 (1)
C(1)	4443 (2)	-3070 (2)	-2487 (3)	26 (1)
C(2)	5534 (2)	-3436 (2)	-4592 (3)	28 (1)
C(3)	5457 (2)	-3821 (2)	-5223 (3)	30 (1)
C(4)	5890 (2)	-3954 (2)	-5838 (3)	38 (1)
C(5)	6414 (2)	-3710 (2)	-5831 (4)	43 (1)
C(6)	6496 (2)	-3337 (2)	-5221 (3)	38 (1)
C(7)	6071 (2)	-3193 (2)	-4604 (3)	32 (1)
C(8)	5150 (2)	-2322 (2)	-3438 (3)	28 (1)
C(9)	5187 (2)	-2211 (2)	-4383 (4)	37 (1)
C(10)	5237 (2)	-1729 (2)	-4650 (4)	43 (1)
C(11)	5241 (2)	-1362 (2)	-3966 (4)	51 (2)
C(12)	5180 (2)	-1480 (2)	-3047 (4)	48 (2)
C(13)	5136 (2)	-1962 (2)	-2771 (4)	37 (1)
C(14)	5678 (2)	-3110 (2)	-2316 (3)	27 (1)
C(15)	6046 (2)	-2771 (2)	-1919 (3)	34 (1)
C(16)	6460 (2)	-2931 (2)	-1287 (3)	39 (1)
C(17)	6510 (2)	-3416 (2)	-1066 (4)	39 (1)
C(18)	6145 (2)	-3754 (2)	-1461 (4)	37 (1)
C(19)	5730 (2)	-3606 (2)	-2094 (3)	34 (1)
C(20)	3620 (2)	-2532 (2)	-3526 (3)	28 (1)
C(21)	3686 (2)	-2307 (2)	-4370 (4)	42 (1)
C(22)	3528 (3)	-1831 (2)	-4507 (4)	55 (2)
C(23)	3303 (3)	-1574 (2)	-3771 (4)	55 (2)
C(24)	3251 (2)	-1786 (2)	-2912 (4)	50 (2)
C(25)	3410 (2)	-2253 (2)	-2783 (3)	41 (1)
C(26)	3292 (2)	-3419 (2)	-2564 (3)	29 (1)
C(27)	3417 (2)	-3801 (2)	-1982 (4)	47 (1)
C(28)	2996 (2)	-4022 (2)	-1446 (4)	50 (1)
C(29)	2438 (2)	-3842 (2)	-1474 (4)	45 (1)
C(30)	2305 (2)	-3467 (2)	-2040 (4)	47 (1)
C(31)	2728 (2)	-2597 (4)	-3257 (4)	38 (1)
C(32)	2900 (2)	-3733 (2)	-5499 (3)	28 (1)
C(33)	2489 (2)	-3982 (2)	-6040 (3)	42 (1)
C(34)	2050 (2)	-3232 (2)	-6464 (4)	50 (2)
C(35)	2012 (2)	-3226 (2)	-6369 (4)	52 (2)
C(36)	2412 (2)	-2978 (2)	-5821 (4)	43 (1)
C(37)	2852 (2)	-3237 (2)	-5400 (3)	31 (1)
C(38)	3697 (2)	-4474 (2)	-5925 (3)	31 (1)
C(39)	3711 (2)	-4982 (2)	-5854 (4)	47 (1)
C(40)	3926 (3)	-5269 (2)	-6622 (4)	65 (2)
C(41)	4130 (2)	-5032 (2)	-7415 (4)	48 (2)
C(42)	4102 (2)	-4539 (2)	-7484 (3)	46 (1)
C(43)	3903 (2)	-4262 (2)		
C(44)	3102 (2)	-4482 (2)		
C(45)	3399 (2)	-4856 (2)		
C(46)	3111 (2)	-5164 (2)		
C(47)	2547 (2)	-5104 (2)		
C(48)	2256 (2)	-4722 (2)		
C(49)	2544 (2)	-4408 (2)		
Ru(2)	773 (1)	-6310 (1)		
Cl(3)	555 (1)	-5701 (1)		
Cl(4)	753 (1)	-6829 (1)		
P(4)		-7010 (1)		
P(5)	1178 (1)	-6794 (1)		
P(6)	1562 (1)	-5914 (1)		
N(3)	-36 (1)	-6643 (2)		
N(4)	178 (2)	-5899 (2)		
C(50)	558 (2)	-6917 (2)		
C(51)	-492 (2)	-6507 (2)		
C(52)	-390 (2)	-6118 (2)		
C(53)	-815 (2)	-5963 (2)		
C(54)	-1341 (2)	-6183 (2)		
C(55)	-1453 (2)	-6570 (2)		
C(56)	-1029 (2)	-6725 (2)		
C(57)	-655 (2)	-6866 (2)		
C(58)	-711 (2)	-6379 (2)		
C(59)	-1106 (2)	-6241 (2)		
C(60)	-1443 (2)	-6592 (2)		
C(61)	-1403 (2)	-7075 (2)		
C(62)	-1006 (2)	-7219 (2)		
C(63)	-1222 (2)	-7641 (2)		
C(64)	-81 (2)	-8014 (2)		
C(65)	-116 (2)	-8496 (2)		
C(66)	-173 (3)	-8615 (2)		
C(67)	-200 (2)	-8248 (2)		
C(68)	-174 (2)	-7767 (2)		
C(69)	1433 (2)	-7412 (2)		
C(70)	1735 (2)	-7673 (2)		
C(71)	1915 (3)	-8149 (2)		
C(72)	1779 (3)	-8383 (2)		
C(73)	1461 (2)	-8139 (2)		
C(74)	1290 (2)	-7661 (2)		
C(75)	1703 (2)	-6550 (2)		
C(76)	1534 (2)	-6248 (2)		
C(77)	1946 (2)	-6032 (2)		
C(78)	2515 (2)	-6110 (2)		
C(79)	2680 (2)	-6412 (2)		
C(80)	2285 (2)	-6631 (2)		
C(81)	2158 (2)	-6279 (2)		
C(82)	2604 (2)	-6067 (2)		
C(83)	3046 (2)	-6362 (2)		
C(84)	3040 (2)	-6857 (2)		
C(85)	2600 (2)	-7070 (2)		
C(86)	2160 (2)	-6785 (2)		
C(87)	1321 (2)	-5553 (2)		
C(88)	1251 (2)	-5780 (2)		
C(89)	985 (2)	-12562 (3)		
C(90)	806 (2)	-5050 (3)		
C(91)	874 (3)	-4836 (2)		

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for <b>I-19</b>							
C (92)	1135 (2)	-5078 (2)	-10875 (4)	47 (1)			
C (93)	1961 (2)	-5448 (2)	-9277 (4)	36 (1)			
C (94)	2283 (2)	-5076 (2)	-9758 (4)	54 (1)			
C (95)	2610 (2)	-4748 (2)	-9242 (4)	60 (2)			
C (96)	2615 (2)	-4765 (2)	-8272 (4)	52 (1)			
C (97)	2295 (3)	-5103 (2)	-7844 (4)	59 (2)			
C (98)	1974 (2)	-5443 (2)	-8358 (3)	46 (1)			
Cl (5)	4587 (1)	-590 (1)	-5540 (2)	106 (1)			
Cl (6)	3826 (1)	238 (1)	-5588 (1)	75 (1)			
C (99)	4347 (3)	-104 (2)	-6175 (5)	63 (2)			
Cl (7)	1255 (1)	-4776 (1)	-5484 (2)	95 (1)			
Cl (8)	392 (1)	-5540 (1)	-5498 (2)	91 (1)			
C (100)	715 (3)	-5058 (2)	-6133 (4)	68 (2)			
-----							
U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.							
-----							
Ru (1)-N (1)					2.144 (3)	Ru (1)-N (2)	2.181 (4)
Ru (1)-P (2)					2.269 (1)	Ru (1)-P (3)	2.288 (1)
Ru (1)-Cl (1)					2.421 (1)	Ru (1)-Cl (2)	2.425 (1)
P (1)-N (1)					1.611 (4)	P (1)-C (1)	1.803 (4)
P (1)-C (8)					1.812 (5)	P (1)-C (14)	1.821 (4)
P (2)-C (26)					1.831 (5)	P (2)-C (20)	1.853 (5)
P (2)-C (1)					1.859 (4)	P (3)-C (44)	1.832 (5)
P (3)-C (38)					1.841 (5)	P (3)-C (32)	1.850 (4)
N (1)-C (2)					1.389 (5)	N (2)-C (3)	1.447 (6)
N (2)-H (2A)					0.9200	N (2)-H (2B)	0.9200
C (1)-H (1A)					0.9900	C (1)-H (1B)	0.9900
C (2)-C (3)					1.398 (7)	C (2)-C (7)	1.418 (6)
C (3)-C (4)					1.388 (6)	C (4)-C (5)	1.390 (7)
C (4)-H (4)					0.9500	C (5)-C (6)	1.357 (7)
C (5)-H (5)					0.9500	C (6)-C (7)	1.383 (6)
C (6)-H (6)					0.9500	C (7)-H (7)	0.9500
C (8)-C (13)					1.371 (7)	C (8)-C (9)	1.387 (7)
C (9)-C (10)					1.379 (7)	C (9)-H (9)	0.9500
C (10)-C (11)					1.402 (8)	C (10)-H (10)	0.9500
C (11)-C (12)					1.359 (8)	C (11)-H (11)	0.9500
C (12)-C (13)					1.382 (8)	C (12)-H (12)	0.9500
C (13)-H (13)					0.9500	C (14)-C (15)	1.386 (6)
C (14)-C (19)					1.400 (6)	C (15)-C (16)	1.392 (6)
C (15)-H (15)					0.9500	C (16)-C (17)	1.371 (7)
C (16)-H (16)					0.9500	C (17)-C (18)	1.377 (7)
C (17)-H (17)					0.9500	C (18)-C (19)	1.385 (7)
C (18)-H (18)					0.9500	C (19)-H (19)	0.9500
C (20)-C (21)					1.363 (7)	C (20)-C (25)	1.397 (6)
C (21)-C (22)					1.370 (7)	C (21)-H (21)	0.9500
C (22)-C (23)					1.369 (8)	C (22)-H (22)	0.9500
C (23)-C (24)					1.363 (8)	C (23)-H (23)	0.9500
C (24)-C (25)					1.344 (7)	C (24)-H (24)	0.9500
C (25)-H (25)					0.9500	C (26)-C (27)	1.369 (7)
C (26)-C (31)					1.388 (6)	C (27)-C (28)	1.384 (7)
C (27)-H (27)					0.9500	C (28)-C (29)	1.394 (7)
C (28)-H (28)					0.9500	C (29)-C (30)	1.342 (8)
C (29)-H (29)					0.9500	C (30)-C (31)	1.390 (7)
C (30)-H (30)					0.9500	C (31)-H (31)	0.9500
C (32)-C (37)					1.371 (6)	C (32)-C (33)	1.406 (7)
C (33)-C (34)					1.372 (7)	C (33)-H (33)	0.9500
C (34)-C (35)					1.395 (8)	C (34)-H (34)	0.9500
C (35)-C (36)					1.394 (7)	C (35)-H (35)	0.9500
C (36)-C (37)					1.384 (7)	C (36)-H (36)	0.9500
C (37)-H (37)					0.9500	C (38)-C (43)	1.374 (7)
C (38)-C (39)					1.395 (7)	C (39)-C (40)	1.439 (7)
C (39)-H (39)					0.9500	C (40)-C (41)	1.388 (8)
C (40)-H (40)					0.9500	C (41)-C (42)	1.356 (8)
C (41)-H (41)					0.9500	C (42)-C (43)	1.398 (7)
C (42)-H (42)					0.9500	C (43)-H (43)	0.9500
C (44)-C (49)					1.361 (6)	C (44)-C (45)	1.416 (6)
C (45)-C (46)					1.386 (6)	C (45)-H (45)	0.9500
C (46)-C (47)					1.347 (7)	C (46)-H (46)	0.9500
C (47)-C (48)					1.375 (8)	C (47)-H (47)	0.9500
C (48)-C (49)					1.404 (7)	C (48)-H (48)	0.9500

C (49) -H (49)	0.9500	Ru (2) -N (4)	2.135 (4)	Cl (7) -C (100)	1.744 (7)	Cl (8) -C (100)	1.769 (6)
Ru (2) -N (3)	2.162 (4)	Ru (2) -P (5)	2.278 (1)	C (100) -H (10A)	0.9900	C (100) -H (10B)	0.9900
Ru (2) -P (6)	2.298 (1)	Ru (2) -Cl (3)	2.422 (1)				
Ru (2) -Cl (4)	2.428 (1)	P (4) -N (3)	1.596 (4)				
P (4) -C (50)	1.787 (4)	P (4) -C (63)	1.788 (5)	N (1) -Ru (1) -N (2)	77.5 (1)	N (1) -Ru (1) -P (2)	87.2 (1)
P (4) -C (57)	1.801 (4)	P (5) -C (69)	1.812 (5)	N (2) -Ru (1) -P (2)	164.1 (1)	N (1) -Ru (1) -P (3)	173.5 (1)
P (5) -C (75)	1.835 (5)	P (5) -C (50)	1.867 (4)	N (2) -Ru (1) -P (3)	96.0 (1)	P (2) -Ru (1) -P (3)	99.32 (4)
P (6) -C (87)	1.845 (5)	P (6) -C (93)	1.852 (5)	N (1) -Ru (1) -Cl (1)	87.0 (1)	N (2) -Ru (1) -Cl (1)	81.9 (1)
P (6) -C (81)	1.861 (5)	N (3) -C (51)	1.404 (5)	P (2) -Ru (1) -Cl (1)	101.89 (4)	P (3) -Ru (1) -Cl (1)	91.46 (4)
N (4) -C (52)	1.453 (6)	N (4) -H (4A)	0.9200	N (1) -Ru (1) -Cl (2)	84.1 (1)	N (2) -Ru (1) -Cl (2)	82.1 (1)
N (4) -H (4B)	0.9200	C (50) -H (50A)	0.9900	P (2) -Ru (1) -Cl (2)	92.00 (4)	P (3) -Ru (1) -Cl (2)	95.79 (4)
C (50) -H (50B)	0.9900	C (51) -C (56)	1.387 (6)	Cl (1) -Ru (1) -Cl (2)	163.10 (4)	N (1) -P (1) -C (1)	105.6 (2)
C (51) -C (52)	1.410 (7)	C (52) -C (53)	1.385 (6)	N (1) -P (1) -C (8)	113.0 (2)	C (1) -P (1) -C (8)	110.0 (2)
C (53) -C (54)	1.368 (7)	C (53) -H (53)	0.9500	N (1) -P (1) -C (14)	113.2 (2)	C (1) -P (1) -C (14)	105.9 (2)
C (54) -C (55)	1.401 (8)	C (54) -H (54)	0.9500	C (8) -P (1) -C (14)	108.9 (2)	C (26) -P (2) -C (20)	103.5 (2)
C (55) -C (56)	1.405 (7)	C (55) -H (55)	0.9500	C (26) -P (2) -C (1)	101.2 (2)	C (20) -P (2) -C (1)	99.8 (2)
C (56) -H (56)	0.9500	C (57) -C (58)	1.386 (6)	C (26) -P (2) -Ru (1)	120.2 (2)	C (20) -P (2) -Ru (1)	125.7 (2)
C (57) -C (62)	1.401 (6)	C (58) -C (59)	1.382 (6)	C (1) -P (2) -Ru (1)	101.3 (1)	C (44) -P (3) -C (38)	103.3 (2)
C (58) -H (58)	0.9500	C (59) -C (60)	1.392 (8)	C (26) -P (2) -C (32)	101.3 (2)	C (38) -P (3) -C (32)	99.5 (2)
C (59) -H (59)	0.9500	C (60) -C (61)	1.377 (8)	C (44) -P (3) -Ru (1)	119.9 (2)	C (38) -P (3) -Ru (1)	110.2 (1)
C (60) -H (60)	0.9500	C (61) -C (62)	1.401 (7)	C (32) -P (3) -Ru (1)	119.7 (2)	C (2) -N (1) -P (1)	125.6 (3)
C (61) -H (61)	0.9500	C (62) -H (62)	0.9500	C (2) -N (1) -Ru (1)	114.4 (3)	P (1) -N (1) -Ru (1)	120.1 (2)
C (63) -C (68)	1.398 (7)	C (63) -C (64)	1.404 (7)	C (3) -N (2) -Ru (1)	110.7 (3)	C (3) -N (2) -H (2A)	109.5
C (64) -C (65)	1.378 (8)	C (64) -H (64)	0.9500	Ru (1) -N (2) -H (2A)	109.5	C (3) -N (2) -H (2B)	109.5
C (65) -C (66)	1.396 (8)	C (65) -H (65)	0.9500	Ru (1) -N (2) -H (2B)	109.5	H (2A) -N (2) -H (2B)	108.1
C (66) -C (67)	1.383 (8)	C (66) -H (66)	0.9500	P (1) -C (1) -P (2)	109.2 (2)	P (1) -C (1) -H (1A)	109.8
C (67) -C (68)	1.370 (7)	C (67) -H (67)	0.9500	P (2) -C (1) -H (1A)	109.8	P (1) -C (1) -H (1B)	109.8
C (68) -H (68)	0.9500	C (69) -C (70)	1.398 (6)	P (2) -C (1) -H (1B)	109.8	H (1A) -C (1) -H (1B)	108.3
C (69) -C (74)	1.405 (7)	C (70) -C (71)	1.385 (7)	N (1) -C (2) -C (3)	117.1 (4)	N (1) -C (2) -C (7)	125.5 (4)
C (70) -H (70)	0.9500	C (71) -C (72)	1.380 (8)	C (3) -C (2) -C (7)	117.3 (4)	C (4) -C (3) -C (2)	120.8 (4)
C (71) -H (71)	0.9500	C (72) -C (73)	1.378 (8)	C (4) -C (3) -N (2)	121.3 (4)	C (2) -C (3) -N (2)	117.8 (4)
C (72) -H (72)	0.9500	C (73) -C (74)	1.384 (7)	C (3) -C (4) -C (5)	120.6 (5)	C (3) -C (4) -H (4)	119.7
C (73) -H (73)	0.9500	C (74) -H (74)	0.9500	C (5) -C (4) -H (4)	119.7	C (6) -C (5) -C (4)	119.4 (5)
C (75) -C (80)	1.388 (6)	C (75) -C (76)	1.402 (7)	C (6) -C (5) -H (5)	120.3	C (4) -C (5) -H (5)	120.3
C (76) -C (77)	1.405 (7)	C (76) -H (76)	0.9500	C (5) -C (6) -C (7)	121.4 (5)	C (5) -C (6) -H (6)	119.3
C (77) -C (78)	1.362 (7)	C (77) -H (77)	0.9500	C (7) -C (6) -H (6)	119.3	C (6) -C (7) -C (2)	120.5 (5)
C (78) -H (78)	1.390 (8)	C (78) -H (79)	0.9500	C (6) -C (7) -H (7)	119.7	C (2) -C (7) -H (7)	119.7
C (79) -C (80)	1.374 (7)	C (79) -H (79)	0.9500	C (13) -C (8) -C (9)	121.3 (5)	C (13) -C (8) -P (1)	121.4 (4)
C (80) -H (80)	0.9500	C (81) -C (82)	1.384 (6)	C (9) -C (8) -P (1)	121.3 (4)	C (10) -C (9) -C (8)	119.0 (5)
C (81) -C (86)	1.397 (6)	C (82) -C (83)	1.403 (7)	C (10) -C (9) -H (9)	120.5	C (8) -C (9) -H (9)	120.5
C (82) -H (82)	0.9500	C (83) -C (84)	1.367 (7)	C (9) -C (10) -C (11)	119.7 (5)	C (9) -C (10) -H (10)	120.2
C (83) -H (83)	0.9500	C (84) -C (85)	1.364 (7)	C (11) -C (10) -H (10)	120.2	C (12) -C (11) -C (10)	120.0 (6)
C (85) -C (86)	0.9500	C (85) -C (86)	1.397 (6)	C (12) -C (11) -H (11)	120.0	C (10) -C (11) -H (11)	120.0
C (86) -H (86)	0.9500	C (86) -H (86)	0.9500	C (11) -C (12) -C (13)	120.7 (6)	C (11) -C (12) -H (12)	119.6
C (87) -C (88)	1.377 (7)	C (87) -C (88)	1.394 (7)	C (13) -C (12) -H (12)	119.6	C (8) -C (13) -C (12)	119.2 (5)
C (88) -H (88)	1.401 (7)	C (88) -H (88)	0.9500	C (8) -C (13) -H (13)	120.4	C (12) -C (13) -H (13)	120.4
C (89) -H (89)	0.9500	C (89) -H (89)	0.9500	C (15) -C (14) -C (19)	120.2 (4)	C (15) -C (14) -P (1)	124.7 (4)
C (90) -H (90)	1.372 (8)	C (90) -H (90)	0.9500	C (19) -C (14) -P (1)	115.1 (3)	C (14) -C (15) -C (16)	119.0 (5)
C (91) -H (91)	1.351 (8)	C (91) -H (91)	0.9500	C (14) -C (15) -H (15)	120.5	C (16) -C (15) -H (15)	120.5
C (93) -C (98)	1.346 (7)	C (93) -C (98)	1.313 (6)	C (17) -C (16) -C (15)	120.8 (5)	C (17) -C (16) -H (16)	119.6
C (94) -C (94)	1.440 (7)	C (94) -C (95)	1.388 (7)	C (15) -C (16) -H (16)	119.6	C (16) -C (17) -C (18)	120.3 (5)
C (95) -C (96)	0.9500	C (95) -C (96)	1.386 (7)	C (16) -C (17) -H (17)	119.8	C (18) -C (17) -H (17)	119.8
C (95) -H (95)	0.9500	C (96) -C (97)	1.338 (8)	C (17) -C (18) -C (19)	120.2 (5)	C (17) -C (18) -H (18)	119.9
C (96) -H (96)	0.9500	C (97) -C (98)	1.400 (7)	C (19) -C (18) -H (18)	119.9	C (18) -C (19) -C (14)	119.4 (5)
C (98) -H (98)	0.9500	C (98) -H (98)	0.9500	C (18) -C (19) -H (19)	120.3	C (14) -C (19) -H (19)	120.3
Cl (5) -C (99)	1.702 (6)	Cl (6) -C (99)	1.749 (6)	C (21) -C (20) -C (25)	117.7 (5)	C (21) -C (20) -P (2)	121.8 (4)
C (99) -H (99B)	0.9900	C (99) -H (99B)	0.9900	C (25) -C (20) -P (2)	120.4 (4)	C (20) -C (21) -C (22)	121.8 (5)

C (20) -C (21) -H (21)	119.1	C (22) -C (21) -H (21)	119.1	C (87) -P (6) -C (81)	102.0 (2)	C (93) -P (6) -C (81)	101.5 (2)
C (23) -C (22) -C (21)	118.8 (6)	C (23) -C (22) -H (22)	120.6	C (87) -P (6) -Ru (2)	107.4 (1)	C (93) -P (6) -Ru (2)	122.4 (2)
C (21) -C (22) -H (22)	120.6	C (24) -C (23) -C (22)	120.4 (6)	C (81) -P (6) -Ru (2)	119.3 (2)	C (51) -N (3) -P (4)	125.4 (3)
C (24) -C (23) -H (23)	119.8	C (22) -C (23) -H (23)	119.8	C (51) -N (3) -Ru (2)	113.8 (3)	P (4) -N (3) -Ru (2)	120.8 (2)
C (25) -C (24) -C (23)	120.3 (5)	C (25) -C (24) -H (24)	119.8	C (52) -N (4) -Ru (2)	112.7 (3)	C (52) -N (4) -H (4A)	109.0
C (23) -C (24) -H (24)	119.8	C (24) -C (25) -C (24)	120.9 (5)	Ru (2) -N (4) -H (4A)	109.0	C (52) -N (4) -H (4B)	109.0
C (24) -C (25) -H (25)	119.6	C (20) -C (25) -H (25)	119.6	Ru (2) -N (4) -H (4B)	109.0	H (4A) -N (4) -H (4B)	107.8
C (27) -C (26) -C (31)	117.7 (5)	C (27) -C (26) -P (2)	119.7 (4)	P (4) -C (50) -P (5)	110.2 (2)	P (4) -C (50) -H (50A)	109.6
C (31) -C (26) -P (2)	122.4 (4)	C (26) -C (27) -C (28)	121.2 (5)	P (5) -C (50) -H (50A)	109.6	P (4) -C (50) -H (50B)	109.6
C (26) -C (27) -H (27)	119.4	C (28) -C (27) -H (27)	119.4	P (5) -C (50) -H (50B)	109.6	H (50A) -C (50) -H (50B)	108.1
C (27) -C (28) -H (28)	119.5 (5)	C (27) -C (28) -H (28)	120.3	C (56) -C (51) -N (3)	125.1 (5)	C (56) -C (51) -C (52)	118.2 (4)
C (29) -C (28) -H (28)	120.3	C (30) -C (29) -C (28)	120.2 (5)	N (3) -C (51) -C (52)	116.7 (4)	C (53) -C (52) -C (51)	120.6 (5)
C (30) -C (29) -H (29)	119.9	C (28) -C (29) -H (29)	119.9	C (53) -C (52) -N (4)	122.5 (5)	C (51) -C (52) -N (4)	116.9 (4)
C (29) -C (30) -C (31)	119.8 (5)	C (29) -C (30) -H (30)	120.1	C (54) -C (53) -C (52)	121.3 (5)	C (54) -C (53) -H (53)	119.3
C (31) -C (30) -H (30)	120.1	C (26) -C (31) -C (30)	121.5 (5)	C (52) -C (53) -H (53)	119.3	C (53) -C (54) -C (55)	119.3 (5)
C (31) -C (31) -H (31)	119.2	C (30) -C (31) -H (31)	119.2	C (53) -C (54) -H (54)	120.4	C (55) -C (54) -H (54)	120.4
C (26) -C (31) -H (31)	118.6 (4)	C (37) -C (32) -P (3)	121.2 (3)	C (54) -C (55) -C (56)	119.9 (5)	C (54) -C (55) -H (55)	120.1
C (37) -C (32) -C (33)	120.2 (4)	C (34) -C (33) -C (32)	120.8 (5)	C (56) -C (55) -H (55)	120.1	C (51) -C (56) -C (55)	120.8 (5)
C (32) -C (33) -H (33)	119.6	C (32) -C (33) -H (33)	119.6	C (51) -C (56) -H (56)	119.6	C (55) -C (56) -H (56)	119.6
C (33) -C (34) -H (34)	119.8 (5)	C (33) -C (34) -H (34)	120.1	C (58) -C (57) -C (62)	119.8 (4)	C (58) -C (57) -P (4)	116.4 (3)
C (36) -C (35) -C (34)	120.1	C (36) -C (35) -C (34)	119.8 (5)	C (62) -C (57) -P (4)	123.6 (4)	C (59) -C (58) -C (57)	120.5 (5)
C (34) -C (35) -H (35)	120.1	C (34) -C (35) -H (35)	120.1	C (59) -C (58) -H (58)	119.8	C (57) -C (58) -H (58)	119.8
C (37) -C (36) -C (35)	119.2 (5)	C (37) -C (36) -H (36)	120.4	C (58) -C (59) -C (60)	119.9 (5)	C (58) -C (59) -H (59)	120.0
C (35) -C (36) -H (36)	120.4	C (32) -C (37) -C (36)	121.7 (5)	C (60) -C (59) -H (59)	120.0	C (61) -C (60) -C (59)	120.3 (5)
C (32) -C (37) -H (37)	119.2	C (36) -C (37) -H (37)	119.2	C (61) -C (60) -H (60)	119.9	C (59) -C (60) -H (60)	119.9
C (43) -C (38) -C (39)	118.3 (5)	C (43) -C (38) -P (3)	118.3 (4)	C (60) -C (61) -C (62)	120.2 (5)	C (60) -C (61) -H (61)	119.9
C (39) -C (38) -P (3)	123.0 (4)	C (38) -C (39) -C (40)	119.8 (5)	C (62) -C (61) -H (61)	119.9	C (61) -C (62) -C (57)	119.3 (5)
C (40) -C (39) -H (39)	120.1	C (40) -C (39) -H (39)	120.1	C (61) -C (62) -H (62)	120.4	C (57) -C (62) -H (62)	120.4
C (41) -C (40) -C (39)	119.1 (6)	C (41) -C (40) -H (40)	120.4	C (68) -C (63) -C (64)	119.0 (5)	C (68) -C (63) -P (4)	119.0 (4)
C (39) -C (40) -H (40)	120.4	C (42) -C (41) -C (40)	120.5 (5)	C (64) -C (63) -P (4)	121.9 (4)	C (65) -C (64) -C (63)	120.1 (5)
C (42) -C (41) -H (41)	119.7	C (40) -C (41) -H (41)	119.7	C (65) -C (64) -H (64)	120.0	C (63) -C (64) -H (64)	120.0
C (41) -C (42) -C (43)	120.0 (5)	C (41) -C (42) -H (42)	120.0	C (64) -C (65) -C (66)	120.0 (6)	C (64) -C (65) -H (65)	120.0
C (38) -C (43) -H (43)	118.9	C (42) -C (43) -H (43)	118.9	C (66) -C (65) -H (66)	120.0	C (67) -C (66) -H (66)	120.0
C (49) -C (44) -C (45)	117.1 (5)	C (49) -C (44) -P (3)	122.6 (4)	C (68) -C (67) -C (66)	120.4 (5)	C (68) -C (67) -H (67)	119.8
C (45) -C (44) -P (3)	119.8 (3)	C (46) -C (45) -C (44)	120.7 (4)	C (66) -C (67) -H (67)	119.8	C (63) -C (68) -H (68)	120.5 (5)
C (46) -C (45) -H (45)	119.6	C (44) -C (45) -H (45)	119.6	C (67) -C (68) -H (68)	119.7	C (63) -C (68) -H (68)	119.7
C (47) -C (46) -C (45)	120.6 (5)	C (47) -C (46) -H (46)	119.7	C (70) -C (69) -C (74)	117.1 (5)	C (70) -C (69) -P (5)	123.0 (4)
C (45) -C (46) -H (46)	119.7	C (46) -C (47) -C (48)	120.0 (5)	C (74) -C (69) -P (5)	119.7 (3)	C (71) -C (70) -C (69)	121.6 (5)
C (46) -C (47) -H (47)	120.0	C (48) -C (47) -H (47)	120.0	C (71) -C (70) -H (70)	119.2	C (69) -C (70) -H (70)	119.2
C (47) -C (48) -C (49)	119.7 (5)	C (47) -C (48) -H (48)	120.2	C (72) -C (71) -C (70)	120.3 (5)	C (72) -C (71) -H (71)	119.9
C (49) -C (48) -H (48)	120.2	C (44) -C (49) -C (48)	121.4 (5)	C (70) -C (71) -H (71)	119.9	C (73) -C (72) -C (71)	119.1 (6)
C (44) -C (49) -H (49)	119.3	C (48) -C (49) -H (49)	119.3	C (73) -C (72) -H (72)	120.4	C (71) -C (72) -H (72)	120.4
N (4) -Ru (2) -N (3)	77.8 (2)	N (4) -Ru (2) -P (5)	163.5 (1)	C (72) -C (73) -C (74)	121.1 (5)	C (72) -C (73) -H (73)	119.5
N (3) -Ru (2) -P (5)	86.8 (1)	N (4) -Ru (2) -P (6)	94.1 (1)	C (74) -C (73) -H (73)	119.5	C (73) -C (74) -C (69)	120.7 (5)
N (3) -Ru (2) -P (6)	171.4 (1)	P (5) -Ru (2) -P (6)	101.57 (4)	C (73) -C (74) -H (74)	119.6	C (69) -C (74) -H (74)	119.6
N (4) -Ru (2) -Cl (3)	83.1 (1)	N (3) -Ru (2) -Cl (3)	86.4 (1)	C (80) -C (75) -C (76)	118.1 (5)	C (80) -C (75) -P (5)	120.5 (4)
P (5) -Ru (2) -Cl (3)	90.13 (4)	P (6) -Ru (2) -Cl (3)	95.68 (5)	C (80) -C (75) -P (5)	121.2 (4)	C (75) -C (76) -C (77)	120.5 (5)
N (4) -Ru (2) -Cl (4)	81.6 (1)	N (3) -Ru (2) -Cl (4)	86.3 (1)	C (75) -C (76) -H (76)	119.8	C (77) -C (76) -H (76)	119.8
P (5) -Ru (2) -Cl (4)	103.58 (4)	P (6) -Ru (2) -Cl (4)	89.61 (4)	C (78) -C (77) -C (76)	120.6 (5)	C (78) -C (77) -H (77)	119.7
Cl (3) -Ru (2) -Cl (4)	164.04 (4)	N (3) -P (4) -C (50)	105.8 (2)	C (76) -C (77) -H (77)	119.7	C (77) -C (78) -C (79)	118.6 (5)
N (3) -P (4) -C (63)	114.7 (2)	C (50) -P (4) -C (63)	108.6 (2)	C (77) -C (78) -H (78)	120.7	C (79) -C (78) -H (78)	120.7
N (3) -P (4) -C (57)	113.4 (2)	C (50) -P (4) -C (57)	104.6 (2)	C (80) -C (79) -C (78)	121.9 (5)	C (80) -C (79) -H (79)	119.0
C (63) -P (4) -C (57)	109.1 (2)	C (69) -P (5) -C (57)	102.3 (2)	C (78) -C (79) -H (79)	119.0	C (79) -C (80) -C (75)	120.3 (6)
C (69) -P (5) -C (50)	99.9 (2)	C (75) -P (5) -C (50)	100.9 (2)	C (79) -C (80) -H (80)	119.9	C (75) -C (80) -H (80)	119.9
C (69) -P (5) -Ru (2)	125.4 (2)	C (75) -P (5) -Ru (2)	121.3 (2)	C (82) -C (81) -C (86)	118.8 (4)	C (82) -C (81) -P (6)	122.5 (4)
C (50) -P (5) -Ru (2)	102.1 (2)	C (87) -P (6) -C (93)	101.1 (2)	C (86) -C (81) -P (6)	118.8 (4)	C (81) -C (82) -C (83)	119.6 (5)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for <b>I-19</b>									
atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12			
C (81)-C (82)-H (82)	120.2								
C (84)-C (83)-C (82)	121.2 (5)								
C (82)-C (83)-H (83)	119.4								
C (85)-C (84)-C (83)	120.1								
C (83)-C (84)-H (84)	120.4 (5)								
C (84)-C (85)-H (85)	119.8								
C (86)-C (85)-H (85)	119.8								
C (85)-C (86)-H (86)	119.8								
C (81)-C (86)-H (86)	119.8								
C (92)-C (87)-P (6)	118.0 (5)								
C (87)-C (88)-C (89)	119.7 (4)								
C (89)-C (88)-H (88)	120.5								
C (90)-C (89)-C (88)	120.1 (5)								
C (90)-C (89)-H (89)	119.9								
C (91)-C (90)-C (89)	119.9								
C (91)-C (90)-H (90)	119.9								
C (92)-C (91)-H (91)	120.2 (6)								
C (92)-C (91)-C (90)	119.9								
C (90)-C (91)-H (91)	119.9								
C (91)-C (92)-C (87)	118.8								
C (87)-C (92)-H (92)	117.2 (5)								
C (98)-C (93)-P (6)	120.1 (4)								
C (93)-C (94)-C (93)	120.3								
C (93)-C (94)-H (94)	120.9 (5)								
C (96)-C (95)-C (94)	119.5								
C (94)-C (95)-H (95)	120.8								
C (97)-C (96)-H (96)	121.3 (5)								
C (96)-C (97)-C (98)	119.4								
C (93)-C (97)-C (97)	118.6								
C (97)-C (98)-H (98)	113.1 (4)								
Cl (5)-C (99)-H (99A)	109.0								
Cl (6)-C (99)-H (99B)	109.0								
H (99A)-C (99)-H (99B)	109.0								
Cl (7)-C (100)-Cl (8)	111.4 (4)								
Cl (7)-C (100)-H (10A)	109.3								
Cl (7)-C (100)-H (10B)	109.3								
H (10A)-C (100)-H (10B)									
C (83)-C (82)-H (82)	120.2								
C (84)-C (83)-H (83)	119.4								
C (85)-C (84)-C (83)	119.7 (5)								
C (83)-C (84)-H (84)	120.1								
C (84)-C (85)-H (85)	119.8								
C (85)-C (86)-C (81)	120.4 (5)								
C (81)-C (86)-H (86)	119.8								
C (92)-C (87)-P (6)	121.8 (4)								
C (87)-C (88)-C (89)	119.0 (5)								
C (89)-C (88)-H (88)	120.5								
C (90)-C (89)-H (89)	119.9								
C (91)-C (90)-C (89)	120.2 (5)								
C (91)-C (90)-H (90)	119.9								
C (92)-C (91)-H (91)	119.9								
C (92)-C (91)-C (90)	122.4 (5)								
C (91)-C (92)-C (87)	118.8								
C (87)-C (92)-H (92)	122.6 (4)								
C (98)-C (93)-P (6)	119.3 (5)								
C (93)-C (94)-H (94)	120.3								
C (95)-C (94)-C (93)	120.3								
C (93)-C (94)-H (94)	119.5								
C (96)-C (95)-H (95)	118.3 (5)								
C (97)-C (96)-C (95)	120.8								
C (95)-C (96)-H (96)	119.4								
C (96)-C (97)-H (97)	122.9 (5)								
C (93)-C (98)-C (97)	118.6								
C (97)-C (98)-H (98)	109.0								
Cl (5)-C (99)-H (99A)	109.0								
Cl (5)-C (99)-H (99B)	109.0								
H (99A)-C (99)-H (99B)	107.8								
Cl (7)-C (100)-H (10A)	109.3								
Cl (7)-C (100)-H (10B)	109.3								
H (10A)-C (100)-H (10B)									
Ru (1)	23 (1)	28 (1)	22 (1)	-2 (1)	-1 (1)	2 (1)			
Cl (1)	34 (1)	36 (1)	21 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)			
Cl (2)	36 (1)	32 (1)	32 (1)	4 (1)	-3 (1)	6 (1)			
P (1)	23 (1)	32 (1)	23 (1)	-2 (1)	0 (1)	-2 (1)			
P (2)	21 (1)	31 (1)	23 (1)	-2 (1)	0 (1)	1 (1)			
P (3)	27 (1)	27 (1)	24 (1)	-1 (1)	1 (1)	2 (1)			
N (1)	21 (2)	30 (2)	26 (2)	-3 (2)	2 (2)	0 (2)			
N (2)	31 (2)	31 (2)	32 (2)	-9 (2)	5 (2)	4 (2)			
C (1)	24 (2)	32 (3)	23 (2)	-2 (2)	-1 (2)	-2 (2)			
C (2)	26 (2)	32 (3)	25 (2)	4 (2)	-4 (2)	8 (2)			
C (3)	29 (2)	33 (3)	22 (2)	-1 (2)	0 (2)	6 (2)			
C (4)	34 (2)	52 (3)	29 (3)	-10 (2)	-1 (2)	13 (2)			
C (5)	29 (2)	61 (4)	39 (3)	-6 (3)	6 (2)	5 (2)			
C (6)	29 (2)	55 (4)	31 (3)	-4 (2)	1 (2)	2 (2)			
C (7)	30 (2)	37 (3)	30 (3)	2 (2)	2 (2)	2 (2)			
C (8)	25 (2)	34 (3)	25 (2)	4 (2)	-4 (2)	-4 (2)			
C (9)	37 (3)	41 (3)	33 (3)	3 (3)	4 (3)	-4 (2)			
C (10)	50 (3)	40 (4)	40 (3)	10 (3)	5 (3)	-1 (3)			
C (11)	54 (3)	33 (4)	65 (4)	11 (3)	-14 (3)	-7 (3)			
C (12)	59 (3)	40 (4)	45 (3)	-5 (3)	-15 (3)	3 (3)			
C (13)	35 (3)	38 (4)	37 (3)	-3 (3)	2 (2)	3 (2)			
C (14)	24 (2)	37 (3)	21 (2)	2 (2)	2 (2)	-2 (2)			
C (15)	37 (2)	32 (3)	33 (3)	0 (2)	-1 (2)	-1 (2)			
C (16)	34 (3)	48 (4)	37 (3)	-11 (3)	-12 (2)	-1 (2)			
C (17)	30 (2)	53 (4)	32 (3)	-8 (2)	-13 (2)	11 (2)			
C (18)	32 (2)	36 (3)	44 (3)	-1 (3)	-9 (2)	9 (2)			
C (19)	29 (2)	38 (3)	34 (3)	-7 (2)	1 (2)	0 (2)			
C (20)	29 (2)	29 (3)	25 (2)	-7 (2)	0 (2)	-1 (2)			
C (21)	50 (3)	31 (3)	43 (3)	-2 (3)	9 (3)	8 (2)			
C (22)	85 (4)	36 (3)	44 (3)	6 (3)	16 (3)	22 (3)			
C (23)	85 (5)	37 (4)	44 (3)	0 (3)	5 (3)	22 (3)			
C (24)	70 (4)	40 (4)	41 (3)	-11 (3)	3 (3)	21 (3)			
C (25)	54 (3)	42 (3)	27 (2)	-1 (2)	-3 (2)	9 (3)			
C (26)	28 (2)	28 (3)	30 (3)	-5 (2)	6 (2)	0 (2)			
C (27)	33 (3)	42 (3)	66 (4)	11 (3)	16 (3)	2 (2)			
C (28)	50 (3)	43 (3)	56 (3)	12 (3)	21 (3)	5 (2)			
C (29)	36 (3)	52 (4)	48 (3)	0 (3)	18 (2)	-7 (2)			
C (30)	25 (2)	69 (4)	48 (3)	2 (3)	3 (2)	2 (3)			
C (31)	25 (2)	57 (4)	33 (3)	2 (2)	1 (2)	-1 (2)			
C (32)	28 (2)	35 (3)	21 (2)	0 (2)	1 (2)	-4 (2)			
C (33)	48 (3)	51 (4)	28 (3)	3 (2)	-4 (2)	-12 (3)			
C (34)	46 (3)	65 (4)	40 (3)	10 (3)	-15 (3)	-16 (3)			
C (35)	36 (3)	76 (5)	43 (3)	20 (3)	-9 (2)	7 (3)			
C (36)	44 (3)	40 (3)	46 (3)	10 (3)	5 (3)	8 (2)			
C (37)	30 (2)	36 (3)	29 (3)	-1 (2)	2 (2)	1 (2)			
C (38)	28 (2)	33 (3)	33 (3)	-7 (2)	-1 (2)	-7 (2)			
C (39)	59 (3)	44 (4)	38 (3)	-9 (2)	10 (2)	7 (3)			
C (40)	94 (5)	51 (4)	51 (4)	-16 (3)	9 (3)	19 (3)			
C (41)	45 (3)	55 (4)	44 (3)	-25 (3)	9 (3)	1 (3)			
C (42)	49 (3)	55 (4)	34 (3)	-7 (3)	4 (2)	-17 (3)			
C (43)	53 (3)	39 (3)	36 (3)	-7 (2)	8 (2)	-12 (2)			

C (44)	32 (2)	34 (3)	41 (3)	0 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)	0 (2)	0 (2)	3 (2)	3 (2)	3 (2)	3 (2)
C (45)	39 (2)	40 (3)	37 (2)	-4 (2)	-2 (2)	0 (2)	0 (2)	-4 (2)	0 (2)	-8 (2)	-14 (2)	-10 (2)	-20 (3)
C (46)	52 (3)	40 (3)	36 (2)	3 (2)	-3 (2)	-3 (2)	-3 (2)	3 (2)	0 (2)	11 (3)	-8 (2)	11 (3)	-30 (3)
C (47)	43 (3)	66 (4)	49 (3)	20 (3)	15 (3)	15 (3)	7 (3)	30 (3)	7 (3)	14 (3)	-8 (3)	0 (3)	-12 (3)
C (48)	38 (3)	82 (5)	58 (3)	26 (3)	9 (3)	9 (3)	0 (3)	26 (3)	0 (3)	31 (3)	-1 (3)	-13 (3)	-17 (3)
C (49)	36 (2)	59 (4)	48 (3)	15 (3)	0 (2)	0 (2)	8 (2)	15 (3)	8 (2)	34 (3)	3 (2)	-4 (2)	-19 (3)
Ru (2)	24 (1)	31 (1)	21 (1)	2 (1)	2 (1)	4 (1)	4 (1)	2 (1)	4 (1)	75 (1)	98 (2)	-69 (2)	34 (1)
Cl (3)	42 (1)	42 (1)	28 (1)	-4 (1)	3 (1)	3 (1)	12 (1)	-4 (1)	12 (1)	71 (1)	97 (1)	1 (1)	5 (1)
Cl (4)	31 (1)	36 (1)	23 (1)	1 (1)	-2 (1)	-2 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)	71 (1)	97 (1)	1 (1)	12 (3)
P (4)	22 (1)	34 (1)	23 (1)	-1 (1)	-2 (1)	-2 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)	42 (4)	72 (4)	10 (4)	-25 (1)
P (5)	22 (1)	30 (1)	24 (1)	2 (1)	0 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)	90 (2)	107 (2)	20 (1)	-53 (1)
P (6)	28 (1)	29 (1)	25 (1)	1 (1)	-2 (1)	-2 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)	67 (1)	105 (2)	55 (1)	-13 (1)
N (3)	22 (2)	46 (3)	21 (2)	4 (2)	-1 (2)	-1 (2)	1 (2)	4 (2)	1 (2)	52 (4)	59 (4)	9 (4)	-13 (4)
N (4)	32 (2)	45 (3)	26 (2)	2 (2)	-6 (2)	-6 (2)	2 (2)	2 (2)	2 (2)	-----			
C (50)	25 (2)	41 (3)	23 (3)	-4 (2)	-3 (2)	-3 (2)	1 (2)	-4 (2)	1 (2)	The anisotropic displacement factor exponent takes the form			
C (51)	21 (2)	45 (3)	30 (3)	0 (2)	-4 (2)	-4 (2)	4 (2)	0 (2)	4 (2)	2 pl^2 [h^2a*^2u(11) +...+ 2hka*b*u(12)]			
C (52)	32 (2)	43 (3)	27 (3)	-1 (2)	-3 (2)	-3 (2)	11 (2)	-1 (2)	11 (2)	-----			
C (53)	37 (3)	62 (4)	29 (3)	5 (2)	-1 (2)	-1 (2)	16 (2)	5 (2)	16 (2)				
C (54)	33 (3)	84 (4)	27 (3)	0 (3)	-11 (2)	-11 (2)	20 (3)	0 (3)	20 (3)				
C (55)	27 (2)	74 (4)	40 (3)	-8 (3)	-2 (2)	-2 (2)	5 (3)	-8 (3)	5 (3)				
C (56)	28 (2)	48 (3)	28 (3)	0 (2)	1 (2)	1 (2)	2 (2)	0 (2)	2 (2)				
C (57)	22 (2)	34 (3)	26 (2)	4 (2)	5 (2)	5 (2)	1 (2)	4 (2)	1 (2)				
C (58)	23 (2)	45 (3)	24 (2)	5 (2)	2 (2)	2 (2)	0 (2)	5 (2)	0 (2)				
C (59)	41 (3)	45 (4)	33 (3)	5 (3)	5 (2)	5 (2)	11 (3)	5 (3)	11 (3)				
C (60)	33 (3)	54 (4)	44 (3)	5 (3)	9 (2)	9 (2)	12 (2)	5 (3)	12 (2)				
C (61)	29 (2)	56 (4)	49 (3)	18 (3)	11 (2)	11 (2)	2 (2)	18 (3)	2 (2)				
C (62)	21 (2)	46 (3)	38 (3)	5 (3)	2 (2)	2 (2)	1 (2)	5 (3)	1 (2)				
C (63)	21 (2)	33 (3)	31 (3)	2 (2)	-5 (2)	-5 (2)	1 (2)	2 (2)	1 (2)				
C (64)	44 (3)	39 (4)	34 (3)	-5 (3)	-2 (2)	-2 (2)	8 (2)	-5 (3)	8 (2)				
C (65)	69 (4)	36 (4)	50 (4)	7 (3)	-2 (3)	-2 (3)	9 (3)	7 (3)	9 (3)				
C (66)	72 (4)	36 (4)	56 (4)	-7 (3)	4 (3)	4 (3)	-7 (3)	-7 (3)	-7 (3)				
C (67)	49 (3)	54 (4)	39 (3)	-18 (3)	-1 (3)	-1 (3)	-3 (3)	-18 (3)	-3 (3)				
C (68)	34 (2)	39 (3)	28 (3)	0 (3)	-5 (2)	-5 (2)	-2 (2)	0 (3)	-2 (2)				
C (69)	27 (2)	35 (3)	26 (2)	0 (2)	4 (2)	4 (2)	5 (2)	0 (2)	5 (2)				
C (70)	64 (3)	35 (3)	30 (3)	1 (2)	-8 (2)	-8 (2)	7 (2)	1 (2)	7 (2)				
C (71)	82 (4)	46 (4)	38 (3)	8 (3)	-10 (3)	-10 (3)	22 (3)	8 (3)	22 (3)				
C (72)	80 (4)	36 (4)	52 (4)	-2 (3)	-1 (3)	-1 (3)	23 (3)	-2 (3)	23 (3)				
C (73)	65 (3)	46 (4)	34 (3)	-6 (3)	-3 (3)	-3 (3)	7 (3)	-6 (3)	7 (3)				
C (74)	41 (2)	32 (3)	37 (3)	6 (2)	-7 (2)	-7 (2)	5 (2)	6 (2)	5 (2)				
C (75)	30 (3)	33 (3)	34 (3)	7 (2)	-3 (2)	-3 (2)	4 (2)	7 (2)	4 (2)				
C (76)	33 (2)	39 (3)	50 (3)	-12 (2)	-3 (2)	-3 (2)	-1 (2)	-12 (2)	-1 (2)				
C (77)	47 (3)	49 (3)	43 (3)	-8 (3)	-16 (2)	-16 (2)	-8 (2)	-8 (3)	-8 (2)				
C (78)	39 (3)	63 (4)	42 (3)	-4 (3)	-7 (2)	-7 (2)	-8 (3)	-4 (3)	-8 (3)				
C (79)	26 (2)	78 (5)	51 (4)	9 (3)	-4 (3)	-4 (3)	-6 (3)	9 (3)	-6 (3)				
C (80)	28 (3)	67 (4)	37 (3)	-3 (3)	-5 (2)	-5 (2)	-1 (2)	-3 (3)	-1 (2)				
C (81)	29 (2)	34 (3)	23 (3)	-2 (2)	-4 (2)	-4 (2)	0 (2)	-2 (2)	0 (2)				
C (82)	37 (2)	40 (3)	34 (3)	-2 (2)	8 (2)	8 (2)	-11 (2)	-2 (2)	-11 (2)				
C (83)	39 (3)	61 (4)	39 (3)	-5 (3)	18 (2)	18 (2)	-6 (3)	-5 (3)	-6 (3)				
C (84)	36 (3)	48 (4)	41 (3)	-8 (2)	7 (2)	7 (2)	-1 (2)	-8 (2)	-1 (2)				
C (85)	33 (2)	36 (3)	35 (3)	-8 (2)	-7 (2)	-7 (2)	4 (2)	-8 (2)	4 (2)				
C (86)	27 (2)	44 (3)	23 (3)	-4 (2)	-8 (2)	-8 (2)	1 (2)	-4 (2)	1 (2)				
C (87)	24 (2)	39 (3)	28 (3)	7 (2)	-2 (2)	-2 (2)	2 (2)	7 (2)	2 (2)				
C (88)	41 (3)	41 (3)	30 (2)	8 (2)	-4 (2)	-4 (2)	-4 (2)	8 (2)	-4 (2)				
C (89)	44 (3)	64 (5)	35 (3)	21 (3)	-20 (2)	-20 (2)	-16 (3)	21 (3)	-16 (3)				
C (90)	33 (3)	74 (5)	28 (3)	-4 (3)	58 (4)	58 (4)	4 (3)	-4 (3)	4 (3)				
C (91)	76 (4)	53 (4)	52 (3)	18 (3)	11 (3)	11 (3)	33 (3)	18 (3)	33 (3)				
C (92)	57 (3)	45 (4)	41 (3)	-3 (3)	5 (3)	5 (3)	9 (3)	-3 (3)	9 (3)				



Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **I-19**

atom	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4949	-4375	-4981	38
H(2B)	4780	-4097	-5834	38
H(1A)	4355	-2786	-2085	31
H(1B)	4488	-3361	-2080	31
H(4)	5829	-4213	-6269	46
H(5)	6711	-3805	-6249	52
H(6)	6854	-3171	-5217.0005	46
H(7)	6140	-2930.0002	-4186	39
H(9)	5179	-2463	-4840	44
H(10)	5268	-1646	-5294	52
H(11)	5287	-1030	-4144	61
H(12)	5168	-1229	-2588.9998	58
H(13)	5096	-2043	-2127	44
H(15)	6017	-2435	-2076	40
H(16)	6712	-2701	-1005.9999	47
H(17)	6797	-3520	-638	46
H(18)	6179	-4089	-1298.9999	45
H(19)	5483	-3840	-2376	40
H(21)	3846	-2485	-4877	50
H(22)	3574	-1681	-5103	66
H(23)	3182	-1246	-3860	66
H(24)	3102	-1603	-2402	61
H(25)	3379	-2395	-2178	49
H(27)	3801	-3917	-1945	57
H(28)	3087	-4295	-1063	60
H(29)	2150	-3984	-1090	54
H(30)	1923	-3345.0002	-2060	57
H(31)	2628	-3000	-3010	51
H(33)	2516	-4326	-6111.9995	51
H(34)	1772	-6821	-6821	60
H(35)	1715	-3052	-6677	62
H(36)	2383	-2635	-5738.0005	52
H(37)	3127	-3067	-5034.0005	38
H(39)	3579	-5138.0005	-5301	56
H(40)	3929	-5615	-6587	78
H(41)	4291	-5217.0005	-7912	58
H(42)	4218	-4382	-8046	56
H(43)	3911	-3916.0002	-6773	51
H(45)	3799	-4896	-3766	47
H(46)	3313	-5420	-2759	51
H(47)	2350	-5326	-2499	63
H(48)	1861	-4671	-3165	71
H(49)	2345	-4137	-4179	57
H(4A)	150	-5589	-9933	41
H(4B)	314	-5874	-10779.0010	41
H(50A)	638	-7210.9995	-7068	36
H(50B)	504	-6638	-7020	36
H(53)	-740	-5697	-11216	51
H(54)	-1627	-6075	-11252	58
H(55)	-1816	-6728	-10222	57

H(56)	-1110	-6983	-9156	42
H(58)	-477	-6140	-7368	36
H(59)	-1146	-5906	-6243	48
H(60)	-1703.0001	-6498	-5485	52
H(61)	-1645	-7311	-5939.0005	54
H(62)	-974	-7552.0005	-7083	42
H(64)	-29	-7934	-7121.0005	47
H(65)	-102	-8748	-7576	62
H(66)	-193	-8947	-9168	65
H(67)	-237	-8329	-10289	57
H(68)	-192.0000	-7518	-9841	40
H(70)	1817	-7522	-7159	52
H(71)	2133	-8313	-7432	67
H(72)	1903	-8709	-8830	67
H(73)	1358	-8302	-9951	58
H(74)	1073	-7500	-9720	44
H(76)	1138	-6189	-6559	49
H(77)	1826	-5829	-5577	55
H(78)	2794	-5962	-5833	58
H(79)	3076	-6467.0005	-7069	62
H(80)	2411	-6839	-8029.9995	53
H(82)	2611	-5723.9995	-11056	44
H(83)	3355	-6215.9995	-11638	56
H(84)	3342	-7052	-11429	50
H(85)	2592	-7415	-10628.0010	42
H(86)	1860	-6935	-9986	37
H(88)	1382	-6105	-11931	45
H(89)	929	-5673	-13154	58
H(90)	634	-4873	-12920.0010	66
H(91)	737	-4513	-11476.0010	72
H(92)	1192	-4916	-10295	57
H(94)	2271	-5054	-10422	64
H(95)	2833	-4510	-9558	72
H(96)	2840	-4542	-7919	62
H(97)	2285	-5114	-7179	71
H(98)	1756	-5679	-8027	55
H(99A)	4185	-224.0000	-6772	76
H(99B)	4676	110	-6326	76
H(10A)	879	-5189	-6722	81
H(10B)	419	-4814	-6300	81

II- Structures du chapitre 2 :

II-1- Sel d'aminophosphonium tridentate II-9

Table 1. Crystal data for **II-9**

Compound <b>II-9</b>	
Molecular formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{NOP}_2\text{Cl}$
Molecular weight	536.00
Crystal habit	colorless block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.20
Crystal system	monoclinic

Space group P2<sub>1</sub>/c  
a (Å) 8.8020 (10)  
b (Å) 19.0740 (10)  
c (Å) 18.2010 (10)  
α (°) 90.00  
β (°) 101.5640 (10)  
γ (°) 90.00  
V (Å<sup>3</sup>) 2993.7 (4)  
Z 4  
d (g·cm<sup>-3</sup>) 1.189  
F (000) 1136  
μ (cm<sup>-1</sup>) 0.258  
Absorption corrections multi-scan ; 0.9503 min, 0.9503 max  
Diffractometer KappaCCD  
X-ray source MoKα  
λ (Å) 0.71069  
Monochromator graphite  
T (K) 150.0 (1)  
Scan mode phi and omega scans  
Maximum θ 30.03  
HKL ranges -12 12 ; -21 26 ; -25 25  
Reflections measured 15414  
Unique data 8728  
Rint 0.0234  
Reflections used 6603  
Criterion I > 2σ(I)  
Refinement type Fsqd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 334  
Reflections / parameter 19  
wR2 0.1501  
R1 0.0489  
Weights a, b 0.0773 ; 1.4393  
GoF 1.022  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.648 (0.059) / -0.635 (0.059)

Table 2. Atomic Coordinates (Å x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-9**

atom	x	y	z	U (eq)
Cl (1)	4320 (1)	2096 (1)	828 (1)	33 (1)
P (1)	6754 (1)	729 (1)	2441 (1)	26 (1)
P (2)	10075 (1)	957 (1)	3734 (1)	36 (1)
O (1)	6827 (2)	-150 (1)	905 (1)	37 (1)
N (1)	5334 (2)	720 (1)	1710 (1)	31 (1)
C (1)	9919 (2)	1151 (1)	2724 (1)	33 (1)
C (2)	11194 (2)	1408 (1)	2458 (1)	40 (1)
C (3)	11103 (2)	1570 (1)	1712 (1)	42 (1)
C (4)	9718 (3)	1490 (1)	1207 (1)	44 (1)
C (5)	8419 (2)	1240 (1)	1445 (1)	37 (1)
C (6)	8513 (2)	1066 (1)	2199 (1)	30 (1)
C (7)	6990 (2)	-159 (1)	2756 (1)	30 (1)
C (8)	5864 (2)	-467 (1)	3095 (1)	38 (1)
C (9)	5987 (3)	-1168 (1)	3292 (1)	44 (1)
C (10)	7202 (3)	-1560 (1)	3152 (1)	47 (1)
C (11)	8304 (3)	-1266 (1)	2804 (1)	47 (1)
C (12)	8196 (2)	-558 (1)	2600 (1)	37 (1)
C (13)	6152 (2)	1288 (1)	3128 (1)	28 (1)
C (14)	6301 (2)	1098 (1)	3874 (1)	35 (1)
C (15)	5766 (2)	1542 (1)	4370 (1)	40 (1)
C (16)	5117 (2)	2183 (1)	4127 (1)	40 (1)
C (17)	4993 (2)	2380 (1)	3386 (1)	39 (1)
C (18)	5498 (2)	1935 (1)	2881 (1)	33 (1)
C (19)	12003 (2)	499 (1)	3956 (1)	50 (1)
C (20)	11872 (3)	-226 (2)	3603 (2)	63 (1)
C (21)	12572 (3)	458 (2)	4806 (2)	70 (1)
C (22)	10618 (3)	1837 (1)	4164 (2)	54 (1)
C (23)	10270 (4)	1846 (2)	4961 (2)	74 (1)
C (24)	9758 (4)	2436 (1)	3714 (2)	65 (1)
C (25)	4599 (2)	97 (1)	1373 (1)	29 (1)
C (26)	3117 (2)	-67 (1)	1461 (1)	39 (1)
C (27)	2374 (3)	-665 (1)	1129 (2)	48 (1)
C (28)	3127 (3)	-1092 (1)	705 (1)	47 (1)
C (29)	4612 (3)	-939 (1)	611 (1)	39 (1)
C (30)	5363 (2)	-344 (1)	949 (1)	30 (1)
C (31)	7684 (3)	-609 (1)	523 (1)	53 (1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II-9**

P(1)-N(1)	1.632(2)	P(1)-C(7)	1.788(2)
P(1)-C(13)	1.801(2)	P(1)-C(6)	1.810(2)
P(2)-C(1)	1.854(2)	P(2)-C(22)	1.874(2)
P(2)-C(19)	1.880(2)	O(1)-C(30)	1.358(2)
O(1)-C(31)	1.425(3)	N(1)-C(25)	1.432(2)
C(1)-C(2)	1.396(3)	C(1)-C(6)	1.413(3)
C(2)-C(3)	1.380(3)	C(3)-C(4)	1.379(3)
C(4)-C(5)	1.386(3)	C(5)-C(6)	1.398(3)
C(7)-C(12)	1.381(3)	C(7)-C(8)	1.397(3)
C(8)-C(9)	1.384(3)	C(9)-C(10)	1.369(3)
C(10)-C(11)	1.378(4)	C(11)-C(12)	1.400(3)
C(13)-C(14)	1.387(3)	C(13)-C(18)	1.397(2)
C(14)-C(15)	1.388(3)	C(15)-C(16)	1.384(3)
C(16)-C(17)	1.383(3)	C(17)-C(18)	1.389(3)
C(19)-C(20)	1.520(4)	C(19)-C(21)	1.530(4)
C(22)-C(24)	1.516(4)	C(22)-C(23)	1.543(4)
C(25)-C(26)	1.381(3)	C(25)-C(30)	1.402(3)
C(26)-C(27)	1.391(3)	C(27)-C(28)	1.379(3)
C(28)-C(29)	1.383(3)	C(29)-C(30)	1.393(3)
N(1)-P(1)-C(7)	105.82(8)	N(1)-P(1)-C(13)	106.74(8)
C(7)-P(1)-C(13)	111.69(8)	N(1)-P(1)-C(6)	111.0(1)
C(7)-P(1)-C(22)	111.36(8)	C(13)-P(1)-C(6)	111.0(1)
C(1)-P(2)-C(19)	101.3(1)	C(1)-P(2)-C(1)	110.10(8)
C(22)-P(2)-C(19)	100.5(1)	C(30)-O(1)-C(31)	100.9(1)
C(25)-N(1)-P(1)	124.3(1)	C(2)-C(1)-C(6)	117.5(2)
C(2)-C(1)-P(2)	120.6(2)	C(6)-C(1)-P(2)	117.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	121.8(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.9(2)
C(3)-C(2)-C(5)	120.3(2)	C(4)-C(3)-C(6)	119.9(2)
C(5)-C(6)-C(1)	120.4(2)	C(5)-C(6)-P(1)	116.0(1)
C(1)-C(6)-P(1)	123.6(1)	C(12)-C(7)-C(8)	120.2(2)
C(12)-C(7)-P(1)	120.0(2)	C(8)-C(7)-P(1)	119.5(1)
C(9)-C(8)-C(7)	119.6(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.2(2)
C(9)-C(8)-C(11)	120.8(2)	C(10)-C(9)-C(12)	119.8(2)
C(7)-C(12)-C(11)	119.4(1)	C(14)-C(13)-C(18)	119.9(2)
C(14)-C(13)-P(1)	122.8(1)	C(18)-C(13)-P(1)	117.3(1)
C(13)-C(14)-C(15)	120.0(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.2(2)
C(17)-C(16)-C(15)	120.0(2)	C(16)-C(15)-C(18)	120.4(2)
C(17)-C(16)-C(13)	119.6(2)	C(20)-C(17)-C(18)	120.4(2)
C(20)-C(17)-P(2)	110.1(2)	C(21)-C(17)-C(21)	111.3(2)
C(24)-C(22)-C(23)	109.2(2)	C(24)-C(22)-P(2)	109.8(2)
C(23)-C(22)-P(2)	108.6(2)	C(26)-C(25)-C(30)	113.1(2)
C(26)-C(25)-N(1)	119.7(2)	C(30)-C(25)-N(1)	119.8(2)
C(25)-C(26)-C(27)	120.6(2)	C(28)-C(27)-C(26)	120.6(2)
C(27)-C(28)-C(29)	121.2(2)	C(28)-C(27)-C(30)	119.3(2)
O(1)-C(30)-C(29)	124.6(2)	O(1)-C(30)-C(25)	115.8(2)
C(29)-C(30)-C(25)	119.6(2)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **II-9**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	51(1)	25(1)	28(1)	3(1)	18(1)	8(1)
P(1)	31(1)	21(1)	28(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
P(2)	32(1)	40(1)	36(1)	0(1)	5(1)	-3(1)
O(1)	38(1)	38(1)	37(1)	-1(1)	13(1)	3(1)
N(1)	39(1)	29(1)	32(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(1)	35(1)	28(1)	38(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
C(2)	34(1)	35(1)	52(1)	2(1)	13(1)	-4(1)
C(3)	42(1)	32(1)	56(1)	4(1)	24(1)	-6(1)
C(4)	55(1)	40(1)	41(1)	6(1)	22(1)	-8(1)
C(5)	45(1)	36(1)	33(1)	5(1)	12(1)	-5(1)
C(6)	35(1)	23(1)	33(1)	1(1)	13(1)	-1(1)
C(7)	36(1)	23(1)	29(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
C(8)	46(1)	31(1)	41(1)	3(1)	15(1)	-6(1)
C(9)	62(1)	31(1)	40(1)	5(1)	11(1)	-14(1)
C(10)	68(1)	25(1)	42(1)	5(1)	-2(1)	-4(1)
C(11)	55(1)	28(1)	54(1)	-1(1)	5(1)	8(1)
C(12)	41(1)	28(1)	41(1)	1(1)	8(1)	3(1)
C(13)	29(1)	26(1)	30(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)
C(14)	42(1)	33(1)	31(1)	1(1)	10(1)	-4(1)
C(15)	46(1)	46(1)	32(1)	-4(1)	15(1)	-9(1)
C(16)	39(1)	44(1)	39(1)	-15(1)	15(1)	-5(1)
C(17)	39(1)	35(1)	40(1)	-10(1)	4(1)	5(1)
C(18)	37(1)	30(1)	31(1)	-4(1)	6(1)	1(1)
C(19)	29(1)	66(2)	55(1)	17(1)	5(1)	-1(1)
C(20)	42(1)	60(2)	89(2)	14(1)	21(1)	15(1)
C(21)	43(1)	105(2)	59(2)	27(2)	0(1)	1(1)
C(22)	40(1)	56(1)	64(2)	-17(1)	8(1)	-7(1)
C(23)	77(2)	85(2)	55(2)	-26(2)	3(1)	-2(2)
C(24)	69(2)	45(1)	82(2)	-13(1)	18(2)	-3(1)
C(25)	35(1)	23(1)	29(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(26)	36(1)	34(1)	49(1)	-1(1)	11(1)	3(1)
C(27)	35(1)	38(1)	67(2)	3(1)	2(1)	-5(1)
C(28)	49(1)	30(1)	52(1)	-3(1)	-8(1)	-5(1)
C(29)	52(1)	27(1)	33(1)	-3(1)	1(1)	6(1)
C(30)	36(1)	27(1)	27(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(31)	49(1)	67(2)	45(1)	-4(1)	16(1)	18(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi \cdot \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{2U}(11) + \dots + 2\pi \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{U}(12)$

Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-9**

atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	5110 (30)	1110 (10)	1490 (10)	37
H(2)	12150	1473	2801	48
H(3)	11993	1737	1544	50
H(4)	9655	1606	695	52
H(5)	7467	1187	1097	44
H(8)	5018	-196	3189	46
H(9)	5227	-1379	3525	53
H(10)	7286	-2039	3296	56
H(11)	9134	-1544	2703	56
H(12)	8945	-353	2356	44
H(14)	6768	663	4046	42
H(15)	5845	1406	4879	48
H(16)	4756	2487	4468	48
H(17)	4560	2823	3222	46
H(18)	5399	2069	2371	39
H(19)	12768	778	3738	60
H(20A)	12847	-481.0000	3770	94
H(20B)	11661	-182	3055	94
H(20C)	11023	-484	3757	94
H(21A)	11790	222	5033	105
H(21B)	12746	933	5012	105
H(21C)	13546	193	4919	105
H(22)	11756	1909	4201	64
H(23A)	10745	2261	5230	110
H(23B)	10697	1421	5230	110
H(23C)	9145	1859	4929	110
H(24A)	8639	2366	3661	98
H(24B)	10023	2450	3216	98
H(24C)	10057	2879	3975	98
H(26)	2601	231	1750	47
H(27)	1358	-779	1194	58
H(28)	2618	-1498	475	56
H(29)	5116	-1237	317	46
H(31A)	7842	-1058	789	79
H(31B)	8692	-398	507	79
H(31C)	7106	-687	10	79

II-2- Bis d'aminophosphonium tétradente II-13bis

Table 1. Crystal data for **II-13bis**

Compound <b>II-13bis</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>4</sub> , 2 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (Cl)
Molecular formula	
Molecular weight	1346.72
Crystal habit	Colorless Block
Crystal dimensions (mm)	0.18x0.16x0.16
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c

a (Å)	32.460 (5)
b (Å)	17.097 (5)
c (Å)	25.164 (5)
α (°)	90.000 (5)
β (°)	109.568 (5)
γ (°)	90.000 (5)
V (Å <sup>3</sup> )	13159 (5)
Z	8
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.360
F (000)	5584
μ (cm <sup>-1</sup> )	0.485
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9178 min, 0.9265 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0 (1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	20.81
HKL ranges	-32 32 ; -16 17 ; -25 25
Reflections measured	12405
Unique data	6874
Rint	0.0327
Reflections used	4681
Criterion	I > 2σI
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	736
Reflections / parameter	6
wR2	0.2028
R1	0.0646
Weights a, b	0.1186 ; 14.558
GoF	1.066
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.811 (0.064) / -0.659 (0.064)

Table 2. Atomic Coordinates ( $A \times 10^{-4}$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^{-3}$ ) for **II-13bis**

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	9151(1)	1639(1)	2626(1)	57(1)
P(2)	8155(1)	991(1)	1910(1)	45(1)
P(3)	6438(1)	989(1)	515(1)	49(1)
P(4)	6591(1)	1866(1)	1840(1)	48(1)
O(1)	6983(1)	1682(2)	1691(2)	54(1)
Cl(1)	7383(1)	181(1)	-74(1)	56(1)
Cl(2)	4881(1)	2924(2)	1514(1)	114(1)
N(1)	7651(2)	704(3)	1679(2)	47(1)
N(2)	6872(2)	464(3)	757(2)	49(1)
C(1)	9679(2)	1365(4)	3137(3)	50(2)
C(2)	9957(2)	1885(4)	3525(3)	60(2)
C(3)	10367(2)	1644(5)	3853(3)	65(2)
C(4)	10501(2)	908(5)	3818(3)	66(2)
C(5)	10237(2)	384(5)	3467(3)	70(2)
C(6)	9825(2)	619(4)	3117(3)	62(2)
C(7)	9164(2)	2699(4)	2650(3)	63(2)
C(8)	9418(7)	3045(6)	2390(5)	240(10)
C(9)	9447(8)	3878(7)	2374(6)	280(10)
C(10)	9210(6)	4323(6)	2608(4)	175(8)
C(11)	9008(4)	3977(7)	2920(10)	183(8)
C(12)	8973(3)	3166(5)	2910(7)	156(6)
C(13)	8758(2)	1416(3)	2991(3)	52(2)
C(14)	8847(2)	1551(4)	3558(3)	67(2)
C(15)	8531(3)	1450(4)	3809(3)	60(2)
C(16)	8116(2)	1229(4)	3493(3)	63(2)
C(17)	8023(2)	1067(4)	2932(3)	54(2)
C(18)	8336(2)	1152(3)	2672(2)	49(2)
C(19)	8454(2)	246(4)	1699(3)	48(2)
C(20)	8754(2)	-239(4)	2101(3)	53(2)
C(21)	8944(2)	-856(4)	1913(3)	60(2)
C(22)	8843(2)	-1006(4)	1358(4)	64(2)
C(23)	8539(2)	-542(4)	950(3)	65(2)
C(24)	8344(2)	84(4)	1126(3)	54(2)
C(25)	8182(2)	1925(4)	1613(3)	47(2)
C(26)	8422(3)	2076(4)	1260(3)	71(2)
C(27)	8437(3)	2823(5)	1053(3)	84(2)
C(28)	8205(3)	3414(5)	1189(3)	80(2)
C(29)	7964(2)	3283(4)	1536(4)	77(2)
C(30)	7957(2)	2544(4)	1754(3)	70(2)
C(31)	7485(2)	-95(3)	1533(3)	47(2)
C(32)	7603(2)	-648(4)	2029(3)	55(2)
C(33)	7435(2)	-1471(4)	1843(3)	64(2)
C(34)	6942(2)	-1454(4)	1571(3)	75(2)
C(35)	6809(2)	-881(4)	1074(3)	64(2)
C(36)	6983(2)	1241(3)	1241(3)	48(2)
C(37)	6126(2)	644(4)	-187(3)	52(2)
C(38)	6229(2)	-62(5)	-372(3)	64(2)
C(39)	5972(3)	-338(5)	-911(3)	79(2)
C(40)	5619(3)	83(6)	-1236(3)	77(2)
C(41)	5513(2)	773(6)	-1047(3)	78(2)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.



1: x, y, z                      2: -x, y, -z+1/2                      3: x+1/2, y+1/2, z  
 4: -x+1/2, y+1/2, -z+1/                      5: -x, -y, -z                      6: x, -y, z-1/2  
 7: -x+1/2, -y+1/2, -z                      8: x+1/2, -y+1/2, z-1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-13bis**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12	C(40)	56(5)	120(8)	47(5)	-3(5)	6(4)	-39(5)
P(1)	49(1)	52(1)	58(1)	0(1)	3(1)	1(1)	C(41)	60(5)	112(8)	52(5)	18(5)	4(4)	-23(5)
P(2)	41(1)	48(1)	43(1)	-2(1)	9(1)	1(1)	C(42)	52(4)	89(5)	38(4)	1(4)	11(4)	-21(4)
P(3)	38(1)	65(1)	40(1)	0(1)	9(1)	-7(1)	C(43)	41(4)	68(4)	38(4)	4(3)	12(3)	1(3)
P(4)	43(1)	55(1)	42(1)	1(1)	11(1)	-1(1)	C(44)	50(4)	65(5)	44(4)	7(3)	15(3)	-9(3)
O(1)	46(2)	67(3)	49(3)	0(2)	15(2)	0(2)	C(45)	60(4)	69(5)	50(4)	-2(4)	18(3)	-13(4)
Cl(1)	49(1)	72(1)	44(1)	-1(1)	13(1)	-3(1)	C(46)	81(5)	61(5)	40(4)	-1(3)	19(4)	-10(4)
Cl(2)	98(2)	177(3)	76(2)	40(2)	40(1)	46(2)	C(47)	63(5)	70(5)	35(4)	2(3)	8(3)	2(4)
N(1)	39(3)	47(3)	50(3)	-5(3)	9(2)	-2(2)	C(48)	50(4)	78(5)	36(4)	6(3)	12(3)	-8(4)
N(2)	44(3)	61(3)	40(3)	-3(3)	10(2)	-2(3)	C(49)	40(4)	73(5)	35(4)	5(3)	6(3)	-2(3)
C(1)	45(4)	55(5)	43(4)	-1(3)	4(3)	-3(3)	C(50)	63(4)	91(6)	42(4)	-3(3)	21(4)	-12(4)
C(2)	57(4)	62(5)	58(5)	4(4)	13(4)	-9(4)	C(51)	55(4)	89(5)	49(5)	-3(4)	19(4)	-23(4)
C(3)	55(5)	83(6)	49(5)	-5(4)	7(4)	-12(4)	C(52)	59(5)	74(5)	54(4)	0(4)	25(4)	-4(4)
C(4)	41(4)	90(6)	57(5)	12(4)	3(4)	1(4)	C(53)	46(4)	58(4)	54(4)	0(4)	17(4)	-11(4)
C(5)	63(5)	74(5)	70(5)	10(4)	17(4)	17(4)	C(54)	40(4)	58(4)	42(4)	8(3)	6(3)	0(3)
C(6)	52(4)	61(5)	63(5)	-7(4)	4(4)	1(4)	C(55)	44(4)	53(5)	58(5)	10(4)	31(4)	-4(3)
C(7)	75(5)	51(4)	46(4)	-1(4)	-2(4)	0(4)	C(56)	80(5)	63(5)	64(6)	17(5)	32(4)	16(4)
C(8)	590(30)	73(8)	140(10)	-17(7)	250(20)	-40(10)	C(57)	87(5)	70(5)	57(5)	24(5)	22(4)	1(4)
C(9)	720(40)	55(8)	170(10)	-8(8)	300(20)	-50(10)	C(58)	68(5)	97(7)	58(5)	1(4)	25(4)	14(5)
C(10)	350(20)	49(7)	62(7)	-20(10)	20(10)	2(6)	C(59)	92(6)	86(6)	43(5)	5(4)	21(4)	9(4)
C(11)	130(10)	56(8)	380(30)	-30(10)	110(10)	-12(5)	C(60)	76(5)	56(5)	58(5)	-2(3)	10(3)	2(4)
C(12)	121(8)	44(6)	350(20)	-14(8)	140(10)	16(4)	C(61)	47(4)	53(5)	45(4)	-2(3)	15(3)	-8(4)
C(13)	53(4)	46(4)	49(5)	-5(3)	8(3)	13(3)	C(62)	77(6)	65(6)	57(5)	1(4)	21(4)	-9(4)
C(14)	63(4)	63(5)	50(5)	-13(4)	6(4)	16(4)	C(63)	72(5)	58(5)	35(4)	-1(3)	18(4)	-5(5)
C(15)	79(5)	75(5)	40(4)	-8(4)	10(4)	22(4)	C(64)	116(7)	69(6)	53(5)	0(4)	7(4)	22(4)
C(16)	71(5)	69(5)	48(5)	-4(4)	19(4)	13(4)	C(65)	72(5)	60(5)	46(4)	2(3)	13(3)	2(4)
C(17)	46(4)	61(4)	51(5)	-1(3)	13(3)	9(3)	C(66)	57(4)	97(2)	79(2)	18(1)	18(1)	0(1)
C(18)	53(4)	45(4)	42(4)	-3(3)	5(3)	9(3)	C(67)	113(6)	110(2)	110(2)	13(1)	62(2)	10(1)
C(19)	41(3)	53(4)	52(5)	-5(3)	18(3)	-8(3)	C(68)	351(6)	93(2)	128(3)	-14(2)	103(3)	-9(3)
C(20)	44(4)	48(4)	59(4)	-2(4)	5(3)	-3(3)			88(7)	114(8)	23(6)	17(6)	-10(5)
C(21)	53(4)	51(5)	73(6)	2(4)	19(4)	4(3)	-----						
C(22)	52(4)	56(5)	86(6)	-22(5)	28(4)	-7(4)	The anisotropic displacement factor exponent takes the form						
C(23)	59(4)	71(5)	72(5)	-28(4)	31(4)	-18(4)	2 pl^2 [h^2a*^2u(11) +...+ 2hka*b*u(12)]						
C(24)	48(4)	60(5)	50(5)	-4(3)	13(3)	-10(3)	-----						
C(25)	40(3)	50(4)	43(4)	-5(3)	3(3)	1(3)							
C(26)	103(6)	68(5)	45(4)	-5(4)	30(4)	2(4)							
C(27)	145(8)	56(5)	54(5)	16(4)	38(5)	-6(5)							
C(28)	91(6)	51(5)	75(6)	18(4)	-5(5)	-7(5)							
C(29)	54(4)	50(5)	123(7)	6(5)	23(5)	-6(4)							
C(30)	55(4)	58(5)	100(6)	5(4)	28(4)	-6(4)							
C(31)	44(4)	53(4)	46(4)	-4(3)	17(3)	-3(3)							
C(32)	54(4)	63(5)	48(4)	9(4)	17(3)	3(3)							
C(33)	57(4)	60(5)	71(5)	13(4)	17(4)	0(4)							
C(34)	70(5)	60(5)	93(6)	3(4)	25(4)	-10(4)							
C(35)	47(4)	58(5)	79(5)	-8(4)	11(4)	-13(3)							
C(36)	46(4)	52(4)	48(4)	0(3)	20(3)	-1(3)							
C(37)	42(4)	81(5)	13(3)	34(4)	13(3)	-19(4)							
C(38)	53(4)	86(6)	49(5)	-14(4)	15(4)	-18(4)							
C(39)	75(5)	101(6)	64(6)	-32(5)	28(5)	-38(5)							

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **II-13bis**

atom	x	y	z	U(eq)
H(1N)	7470 (20)	1070 (20)	1680 (20)	56
H(2N)	6990 (20)	360 (40)	500 (20)	59
H(2)	9863	2403	3559	72
H(3)	10558	2001	4109	78
H(4)	10786	754	4046	79
H(5)	10331	-140	3457	84
H(6)	9642	254	2860	75
H(8)	9579	2733	2217	283
H(9)	9633	4118	2200	332
H(10)	9190	4873	2551	210
H(11)	8886	4281	3141	219
H(12)	8799	2936	3106	187
H(14)	9132	1717	3782	75
H(15)	8602	1535	4202	80
H(16)	7895	1187	3661	75
H(17)	7738	893	2716	65
H(20)	8824	-143	2493	64
H(21)	9150	-1179	2180	71
H(22)	8978	-1433	1240	76
H(23)	8469	-655	560	78
H(24)	8135	399	856	64
H(26)	8578	1664	1160	85
H(27)	8607	2924	818	100
H(28)	8211	3922	1040	96
H(29)	7804	3698	1625	93
H(30)	7797	2455	2002	84
H(31)	7615	-306	1254	57
H(32A)	7475	-457	2311	66
H(32B)	7925	-662	2210	66
H(33A)	7570	-1672	1570	77
H(33B)	7518	-1825	2173	77
H(34A)	6808	-1292	1852	90
H(34B)	6835	-1985.0001	1436	90
H(35A)	6919	-1077	776	77
H(35B)	6486	-860	913	77
H(36)	6849	141	1517	57
H(38)	6469	-360.0000	-141	76
H(39)	6045	-818	-1048	94
H(40)	5446	-109	-1596	93
H(41)	5264	1055	-1273	94
H(42)	5695	1562	-396	73
H(44)	7191	1838	491	64
H(45)	7310	3120	279	72
H(46)	6760	4037	99	73
H(47)	6079	3707	147	70
H(48)	5942	2418	358	66
H(50)	5681	144	350	70
H(51)	5139	42	757	78
H(52)	5190	763	1553	81
H(53)	5829	1448	2022	70

H(56)	6867	543	2521	79
H(57)	7019	228	3459	86
H(58)	6916	1132	4075	88
H(59)	6673	2389	3759	88
H(60)	6487	2694	2810	76
H(66)	7027	3207	1670	67
H(65)	6847	4501	1467	84
H(64)	6151	4938	1302	85
H(63)	5633	4133	1454	82
H(62)	5797	2798	1678	67
H(67A)	9765	1120	5699	107
H(67B)	9947	306	5552	107
H(68A)	4720	2328	466	126
H(68B)	4576	1454	549	126

II-3- Complexe hydrure d'iridium II-19

Table 1. Crystal data for **II-19**

Compound <b>II-19</b>	
Molecular formula	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClIrN}_2\text{P}$
Molecular weight	825.33
Crystal habit	Orange Needle
Crystal dimensions (mm)	0.20x0.08x0.06
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$
a ( $\text{\AA}$ )	9.329 (5)
b ( $\text{\AA}$ )	14.964 (5)
c ( $\text{\AA}$ )	25.314 (5)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.000 (5)
$\beta$ ( $^\circ$ )	94.985 (5)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.000 (5)
V ( $\text{\AA}^3$ )	3520 (2)
Z	4
d ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1.557
F (000)	1636
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3.946
Absorption corrections	multi-scan ; 0.5058 min, 0.7977 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0 (1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum $\theta$	26.37
HKL ranges	-11 11 ; -18 18 ; -31 31
Reflections measured	11715
Unique data	6805
Rint	0.0303
Reflections used	4999
Criterion	I > 2 $\sigma$ (I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	366



Reflections / parameter 13  
wR2 0.1169  
R1 0.0412  
Weights a, b 0.0659 ; 0.0000  
GoF 1.048  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 1.951(0.127) / -1.305(0.127)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-19**

atom	x	y	z	U (eq)
Ir(1)	8018(1)	4006(1)	3652(1)	35(1)
Cl(1)	7982(2)	5617(1)	3757(1)	40(1)
P(1)	4872(2)	4241(1)	3089(1)	33(1)
N(1)	5744(5)	4050(3)	3655(2)	31(1)
N(2)	7759(5)	3952(3)	4479(2)	36(1)
C(1)	8768(7)	3986(4)	4891(3)	40(2)
C(2)	8463(7)	3976(4)	5421(3)	46(2)
C(3)	7061(7)	3908(4)	5530(3)	43(2)
C(4)	5960(7)	3904(4)	5116(2)	36(1)
C(5)	4475(7)	3862(4)	5213(3)	41(2)
C(6)	3456(7)	3875(4)	4788(3)	40(2)
C(7)	3832(6)	3950(3)	4270(2)	34(1)
C(8)	5243(6)	3985(3)	4154(2)	33(1)
C(9)	6324(6)	3953(3)	4591(2)	32(1)
C(10)	3664(6)	3349(4)	2870(2)	36(1)
C(11)	3833(6)	2545(4)	3138(3)	43(2)
C(12)	3058(7)	1783(4)	2945(3)	54(2)
C(13)	2108(7)	1843(5)	2505(3)	54(2)
C(14)	1921(7)	2649(5)	2243(3)	58(2)
C(15)	2706(6)	3405(5)	2425(3)	46(2)
C(16)	3800(6)	5261(4)	3053(2)	34(1)
C(17)	2344(7)	5236(4)	3117(2)	44(2)
C(18)	1550(7)	6006(4)	3105(3)	45(2)
C(19)	2188(7)	6814(5)	3023(3)	52(2)
C(20)	3661(8)	6843(5)	2966(3)	53(2)
C(21)	4461(7)	6066(4)	2985(3)	41(2)
C(22)	6276(6)	4299(4)	2637(2)	36(1)
C(23)	5914(7)	4438(4)	2106(2)	40(1)
C(24)	6994(8)	4451(4)	1763(3)	46(2)
C(25)	8408(8)	4345(4)	1959(3)	49(2)
C(26)	8746(7)	4198(4)	2491(3)	42(2)
C(27)	7719(6)	4170(4)	2866(3)	36(1)
C(28)	7658(7)	2583(4)	3552(3)	38(1)
C(29)	7079(6)	2067(4)	3989(3)	43(2)
C(30)	6880(8)	1096(4)	3827(3)	55(2)
C(31)	8230(10)	647(6)	3657(3)	67(2)
C(32)	9603(8)	757(5)	4049(3)	64(2)
C(33)	10654(8)	1452(5)	3885(3)	68(2)
C(34)	10273(7)	2452(5)	3951(3)	53(2)
C(35)	9134(7)	2747(4)	3531(3)	43(2)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II-19**

Ir(1)-C(27)	1.998(6)	Ir(1)-N(1)	2.124(5)	Cl(1)-Ir(1)-H(1R)	77(2)	N(1)-P(1)-C(10)	113.4(3)
Ir(1)-N(2)	2.131(5)	Ir(1)-C(28)	2.168(6)	N(1)-P(1)-C(22)	103.5(3)	C(10)-P(1)-C(22)	107.9(3)
Ir(1)-C(35)	2.187(5)	Ir(1)-Cl(1)	2.187(5)	N(1)-P(1)-C(16)	115.2(3)	C(10)-P(1)-C(16)	106.2(3)
Ir(1)-H(1R)	1.59(5)	P(1)-N(1)	1.610(5)	C(22)-P(1)-C(16)	110.5(3)	C(8)-N(1)-P(1)	129.7(4)
P(1)-C(10)	1.802(6)	P(1)-C(22)	1.815(6)	C(8)-N(1)-Ir(1)	114.6(4)	P(1)-N(1)-Ir(1)	115.5(3)
P(1)-C(16)	1.823(6)	N(1)-C(8)	1.388(8)	C(9)-N(2)-C(9)	117.6(5)	C(1)-N(2)-Ir(1)	129.1(4)
N(2)-C(1)	1.344(8)	N(2)-C(9)	1.392(7)	C(9)-N(2)-Ir(1)	113.2(4)	N(2)-C(1)-C(2)	123.9(6)
C(1)-C(2)	1.39(1)	C(1)-H(1)	0.9500	N(2)-C(1)-H(1)	118.0	C(2)-C(1)-H(1)	118.0
C(2)-C(3)	1.36(1)	C(2)-H(2)	0.9500	C(1)-C(2)-C(1)	118.4(6)	C(3)-C(2)-H(2)	120.8
C(3)-C(4)	1.40(1)	C(3)-H(3)	0.9500	C(1)-C(2)-H(2)	120.8	C(4)-C(3)-C(4)	120.1(6)
C(4)-C(9)	1.402(8)	C(4)-C(5)	1.429(8)	C(2)-C(3)-H(3)	120.0	C(4)-C(3)-H(3)	120.0
C(5)-C(6)	1.37(1)	C(5)-H(5)	0.9500	C(9)-C(4)-C(3)	119.1(6)	C(9)-C(4)-C(5)	118.9(6)
C(6)-C(7)	1.39(1)	C(6)-H(6)	0.9500	C(6)-C(5)-H(5)	120.6	C(6)-C(5)-C(4)	118.7(6)
C(7)-C(8)	1.374(8)	C(7)-H(7)	0.9500	C(5)-C(6)-C(7)	121.7(6)	C(5)-C(6)-H(6)	119.1
C(8)-C(9)	1.431(8)	C(8)-H(8)	0.9500	C(7)-C(6)-H(6)	119.1	C(6)-C(7)-C(6)	121.9(6)
C(10)-C(11)	1.38(1)	C(10)-C(15)	1.378(8)	C(8)-C(7)-H(7)	119.1	C(7)-C(8)-H(8)	119.1
C(11)-H(11)	0.9500	C(11)-C(12)	1.41(1)	C(7)-C(8)-N(1)	126.9(5)	C(7)-C(8)-C(9)	117.3(6)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.37(1)	N(1)-C(8)-C(9)	115.8(5)	N(2)-C(9)-C(4)	120.6(5)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-C(14)	1.38(1)	N(2)-C(9)-C(8)	117.9(5)	C(4)-C(9)-C(8)	121.5(5)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.40(1)	C(11)-C(10)-P(1)	119.4(6)	C(15)-C(10)-P(1)	123.4(5)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-H(15)	0.9500	C(10)-C(11)-H(11)	116.9(4)	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(6)
C(16)-C(21)	1.371(8)	C(16)-C(17)	1.382(8)	C(11)-C(11)-H(11)	120.0	C(12)-C(11)-H(11)	120.0
C(17)-C(18)	1.369(8)	C(17)-H(17)	0.9500	C(13)-C(12)-C(11)	120.3(7)	C(13)-C(12)-H(12)	119.9
C(18)-C(19)	1.37(1)	C(18)-H(18)	0.9500	C(11)-C(12)-H(12)	119.9	C(12)-C(13)-C(14)	119.7(6)
C(19)-C(20)	1.39(1)	C(19)-H(19)	0.9500	C(12)-C(13)-H(13)	120.1	C(14)-C(13)-H(13)	120.1
C(20)-C(21)	1.38(1)	C(20)-H(20)	0.9500	C(13)-C(14)-C(15)	120.4(6)	C(13)-C(14)-H(14)	119.8
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-C(23)	1.373(8)	C(15)-C(14)-H(14)	119.8	C(10)-C(15)-C(14)	120.2(7)
C(22)-C(27)	1.432(8)	C(23)-C(24)	1.39(1)	C(10)-C(15)-H(15)	119.9	C(14)-C(15)-H(15)	119.9
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.38(1)	C(21)-C(16)-C(17)	119.7(5)	C(21)-C(16)-P(1)	119.4(5)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.37(1)	C(17)-C(16)-P(1)	120.8(4)	C(18)-C(17)-C(16)	120.7(6)
C(26)-H(26)	0.9500	C(26)-C(27)	1.407(8)	C(18)-C(17)-H(17)	119.7	C(16)-C(17)-H(17)	119.7
C(28)-C(29)	1.49(1)	C(28)-H(28)	1.404(8)	C(19)-C(18)-H(18)	119.9	C(18)-C(19)-C(20)	119.2(6)
C(29)-C(30)	1.52(1)	C(29)-H(29A)	0.9500	C(18)-C(19)-H(19)	120.4	C(20)-C(19)-H(19)	120.4
C(29)-H(29B)	0.9900	C(30)-C(31)	1.52(1)	C(21)-C(20)-C(19)	120.3(6)	C(21)-C(20)-H(20)	119.9
C(30)-H(30A)	0.9900	C(30)-H(30B)	0.9900	C(19)-C(20)-H(20)	119.9	C(16)-C(21)-C(20)	119.8(6)
C(31)-H(31B)	1.56(1)	C(31)-H(31A)	0.9900	C(16)-C(21)-H(21)	120.1	C(20)-C(21)-H(21)	120.1
C(32)-H(32A)	0.9900	C(32)-C(33)	1.51(1)	C(27)-C(22)-C(27)	124.0(6)	C(23)-C(22)-P(1)	119.7(5)
C(32)-H(32B)	0.9900	C(32)-H(32B)	0.9900	C(22)-C(23)-H(23)	116.3(5)	C(22)-C(23)-C(24)	119.0(6)
C(33)-C(34)	1.55(1)	C(33)-H(33A)	0.9900	C(25)-C(24)-H(24)	120.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.5
C(33)-H(33B)	0.9900	C(34)-C(35)	1.50(1)	C(23)-C(24)-H(24)	119.9(6)	C(25)-C(24)-H(24)	120.0
C(34)-H(34A)	0.9900	C(34)-H(34B)	0.9900	C(26)-C(25)-H(25)	120.0	C(24)-C(25)-H(25)	120.0
C(35)-H(35)	0.9500			C(25)-C(26)-C(27)	123.8(6)	C(25)-C(26)-H(26)	118.1
				C(27)-C(26)-H(26)	118.1	C(26)-C(27)-C(22)	113.2(6)
				C(26)-C(27)-Ir(1)	129.2(5)	C(22)-C(27)-Ir(1)	117.6(4)
				C(35)-C(28)-C(29)	122.7(6)	C(35)-C(28)-Ir(1)	71.9(3)
				C(29)-C(28)-Ir(1)	119.1(4)	C(35)-C(28)-H(28)	118.7
				C(29)-C(28)-H(28)	118.7	Ir(1)-C(28)-H(28)	79.4
				C(28)-C(29)-C(30)	109.9(6)	C(28)-C(29)-H(29A)	109.7
				C(30)-C(29)-H(29A)	109.7	C(28)-C(29)-H(29B)	109.7
				C(30)-C(29)-H(29B)	109.7	H(29A)-C(29)-H(29B)	108.2
				C(29)-C(30)-C(31)	114.4(6)	C(29)-C(30)-H(30A)	108.7
				C(31)-C(30)-H(30A)	108.7	C(29)-C(30)-H(30B)	108.7
				C(31)-C(30)-H(30B)	108.7	H(30A)-C(30)-H(30B)	107.6
				C(30)-C(31)-C(32)	115.4(7)	C(30)-C(31)-H(31A)	108.4
C(27)-Ir(1)-N(1)	87.0(2)	C(27)-Ir(1)-N(2)	164.7(2)				
N(1)-Ir(1)-N(2)	78.4(2)	C(27)-Ir(1)-C(28)	89.9(2)				
N(1)-Ir(1)-C(28)	83.5(2)	N(2)-Ir(1)-C(28)	92.7(2)				
C(27)-Ir(1)-C(35)	89.6(2)	N(1)-Ir(1)-C(35)	121.0(2)				
N(2)-Ir(1)-C(35)	101.6(2)	C(28)-Ir(1)-C(35)	37.6(2)				
C(27)-Ir(1)-Cl(1)	89.2(2)	N(1)-Ir(1)-Cl(1)	86.9(1)				
N(2)-Ir(1)-Cl(1)	85.8(1)	C(28)-Ir(1)-Cl(1)	170.3(2)				
C(35)-Ir(1)-Cl(1)	152.0(2)	C(27)-Ir(1)-H(1R)	97(2)				
N(1)-Ir(1)-H(1R)	163(2)	N(2)-Ir(1)-H(1R)	96(2)				
C(28)-Ir(1)-H(1R)	113(2)	C(35)-Ir(1)-H(1R)	75(2)				

C (32)-C (31)-H (31A)	108.4	C (30)-C (31)-H (31B)	108.4
C (32)-C (31)-H (31B)	108.4	H (31A)-C (31)-H (31B)	107.5
C (33)-C (32)-C (31)	114.6 (7)	C (33)-C (32)-H (32A)	108.6
C (31)-C (32)-H (32A)	108.6	C (33)-C (32)-H (32B)	108.6
C (31)-C (32)-H (32B)	108.6	H (32A)-C (32)-H (32B)	107.6
C (32)-C (33)-C (34)	118.2 (6)	C (32)-C (33)-H (33A)	107.8
C (34)-C (33)-H (33A)	107.8	C (32)-C (33)-H (33B)	107.8
C (34)-C (33)-H (33B)	107.8	H (33A)-C (33)-H (33B)	107.1
C (35)-C (34)-C (33)	111.2 (6)	C (35)-C (34)-H (34A)	109.4
C (33)-C (34)-H (34A)	109.4	C (35)-C (34)-H (34B)	109.4
C (33)-C (34)-H (34B)	109.4	H (34A)-C (34)-H (34B)	108.0
C (28)-C (35)-C (34)	123.8 (6)	C (28)-C (35)-Ir (1)	70.5 (3)
C (34)-C (35)-Ir (1)	118.1 (4)	C (28)-C (35)-H (35)	118.1
C (34)-C (35)-H (35)	118.1	Ir (1)-C (35)-H (35)	81.7

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for **II-19**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ir(1)	29(1)	38(1)	38(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
Cl(1)	37(1)	37(1)	45(1)	-4(1)	4(1)	-5(1)
P(1)	30(1)	36(1)	33(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
N(1)	28(2)	31(3)	33(3)	3(2)	2(2)	3(2)
N(2)	36(3)	36(3)	34(3)	1(2)	-2(2)	-1(2)
C(1)	34(3)	39(3)	45(4)	-1(3)	-5(3)	-2(3)
C(2)	46(4)	45(4)	45(4)	-4(3)	-12(3)	-1(3)
C(3)	47(4)	49(4)	33(3)	-2(3)	-3(3)	-3(3)
C(4)	42(3)	34(3)	34(3)	-3(3)	6(3)	0(2)
C(5)	47(4)	42(4)	37(4)	1(3)	10(3)	6(3)
C(6)	39(3)	38(4)	45(4)	-1(3)	7(3)	-1(3)
C(7)	34(3)	29(3)	40(3)	-4(3)	1(3)	0(2)
C(8)	32(3)	27(3)	39(3)	3(3)	2(2)	0(2)
C(9)	35(3)	26(3)	34(3)	-6(3)	1(2)	-3(2)
C(10)	39(3)	32(3)	37(3)	-2(3)	0(3)	-4(2)
C(11)	31(3)	45(4)	53(4)	-8(3)	2(3)	-3(3)
C(12)	45(4)	36(4)	83(5)	-10(4)	16(4)	-8(3)
C(13)	44(4)	52(5)	66(5)	-19(4)	4(3)	-13(3)
C(14)	40(4)	89(6)	45(4)	-17(4)	-1(3)	-15(4)
C(15)	40(4)	55(4)	43(4)	1(3)	-1(3)	-6(3)
C(16)	32(3)	41(3)	30(3)	2(3)	1(2)	2(2)
C(17)	41(4)	43(4)	46(4)	-3(3)	-1(3)	-1(3)
C(18)	43(4)	51(4)	39(4)	3(3)	-1(3)	7(3)
C(19)	52(4)	56(5)	49(4)	7(4)	1(3)	23(3)
C(20)	61(5)	48(4)	52(4)	0(4)	8(3)	-2(3)
C(21)	36(3)	37(4)	49(4)	9(3)	7(3)	-2(3)
C(22)	43(3)	30(3)	35(3)	-7(3)	8(3)	-2(2)
C(23)	49(4)	34(3)	38(4)	1(3)	0(3)	1(3)
C(24)	72(5)	34(4)	32(4)	1(3)	9(3)	-3(3)
C(25)	57(4)	45(4)	47(4)	-2(3)	23(3)	-5(3)
C(26)	43(4)	39(4)	44(4)	-2(3)	9(3)	-4(3)
C(27)	38(3)	32(3)	40(4)	-13(3)	8(3)	-7(2)
C(28)	44(4)	23(3)	46(4)	-5(3)	3(3)	3(2)
C(29)	35(3)	41(4)	54(4)	0(3)	7(3)	2(3)
C(30)	54(5)	47(4)	63(5)	4(4)	8(4)	-1(3)
C(31)	93(7)	49(5)	57(5)	-6(4)	4(5)	8(4)
C(32)	65(5)	52(4)	75(6)	5(4)	11(4)	17(4)
C(33)	57(5)	68(5)	81(6)	7(5)	15(4)	21(4)
C(34)	36(4)	54(4)	71(5)	9(4)	5(3)	7(3)
C(35)	45(4)	31(3)	54(4)	8(3)	12(3)	10(3)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-19**

atom	x	y	z	U(eq)
H(1R)	9680 (60)	4260 (40)	3720 (20)	40 (10)
H(1)	9748	4019	4818	48
H(2)	4016	5699		56
H(3)	6830	3864	5888	52
H(5)	4199	3827	5565	50
H(6)	2468	3833	4850	48
H(7)	3092	3976	3987	41
H(11)	4470	2504	3450	52
H(12)	3199	1226	3123	65
H(13)	1578	1332	2379	65
H(14)	1257	2692	1938	70
H(15)	2578	3956	2241	55
H(17)	1889	4678	3169	52
H(18)	553	5981	3154	54
H(19)	1634	7347	3005	63
H(20)	4116	7401	2915	64
H(21)	5467	6089	2952	49
H(23)	4938	4523	1976	49
H(24)	6760	4534	1394	55
H(25)	9151	4372	1725	58
H(26)	9728	4111	2612	50
H(28)	7003	2810	3277	45
H(29A)	6145	2323	4070	52
H(29B)	7753	2108	4312	52
H(30A)	6118	1060	3529	66
H(30B)	6541	758	4129	66
H(31A)	8435	892	3309	80
H(31B)	8033	0	3609	80
H(32A)	9303	920	4402	76
H(32B)	10103	174	4084	76
H(33A)	10797	1350	3506	82
H(33B)	11590	1341	4089	82
H(34A)	9925	2546	4306	64
H(34B)	11148	2819	3929	64
H(35)	9430	3063	3234	51

III- Structures du chapitre 3 :  
*Complexe hydruro-amido III-3 :*

Table 1. Crystal data for **III-3**

Compound <b>III-3</b>	
Molecular formula	C <sub>19</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Ru, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Molecular weight	914.85
Crystal habit	vermilion plate
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.15x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	10.593
b (Å)	28.2020 (10)
c (Å)	14.8160 (11)
α (°)	90.00
β (°)	94.7100 (10)
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	4411.2 (4)
Z	4
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.378
F(000)	1876
μ(cm <sup>-1</sup> )	0.506
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9145 min, 0.9512 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0 (1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-14 14 ; -39 36 ; -20 20
Reflections measured	23649
Unique data	12826
Rint	0.0236
Reflections used	9904
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	503
Reflections / parameter	19
wR2	0.1135
R1	0.0392
Weights a, b	0.0654 ; 0.0000
GoF	1.055
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> ) 0.637(0.074) / -0.829(0.074)	
Note: An highly disordered THF molecule was accounted for using the Platon SQUEEZE function.	

Table 2. Atomic Coordinates ( $A \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for **III-3**

atom	x	y	z	U (eq)
Ru(1)	6249 (1)	1459 (1)	2503 (1)	24 (1)
P(1)	8949 (1)	2028 (1)	2455 (1)	25 (1)
P(2)	7898 (1)	1046 (1)	2117 (1)	26 (1)
P(3)	4776 (1)	895 (1)	2516 (1)	28 (1)
N(1)	7426 (1)	2071 (1)	2375 (1)	26 (1)
N(2)	4992 (2)	2003 (1)	2492 (1)	28 (1)
C(1)	9287 (2)	1406 (1)	2566 (1)	27 (1)
C(2)	6772 (2)	2506 (1)	2399 (1)	26 (1)
C(3)	5438 (2)	2456 (1)	2467 (1)	26 (1)
C(4)	4703 (2)	2869 (1)	2487 (1)	31 (1)
C(5)	5234 (2)	3314 (1)	2444 (1)	35 (1)
C(6)	6529 (2)	3364 (1)	2376 (2)	38 (1)
C(7)	7283 (2)	2956 (1)	2353 (1)	32 (1)
C(8)	9693 (2)	2322 (1)	3443 (1)	29 (1)
C(9)	10519(2)	2698 (1)	3408 (2)	46 (1)
C(10)	11030(2)	2912 (1)	4203 (2)	56 (1)
C(11)	10689(2)	2758 (1)	5023 (2)	49 (1)
C(12)	9876 (2)	2379 (1)	5067 (2)	51 (1)
C(13)	9369 (2)	2160 (1)	4281 (1)	43 (1)
C(14)	9736 (2)	2221 (1)	1480 (1)	31 (1)
C(15)	9034 (2)	2379 (1)	709 (1)	35 (1)
C(16)	9626 (2)	2463 (1)	-80 (2)	46 (1)
C(17)	10915(2)	2399 (1)	-90 (2)	51 (1)
C(18)	11619(2)	2242 (1)	680 (2)	50 (1)
C(19)	11039(2)	2153 (1)	1461 (2)	39 (1)
C(20)	8060 (2)	1010 (1)	897 (1)	30 (1)
C(21)	6963 (2)	885 (1)	356 (1)	35 (1)
C(22)	6971 (2)	867 (1)	-578 (2)	44 (1)
C(23)	8061 (2)	987 (1)	-979 (2)	55 (1)
C(24)	9144 (2)	1113 (1)	-459 (2)	54 (1)
C(25)	9151 (2)	1120 (1)	474 (1)	41 (1)
C(26)	8517 (2)	475 (1)	2532 (1)	29 (1)
C(27)	8372 (2)	356 (1)	3428 (1)	34 (1)
C(28)	8868 (2)	-67 (1)	3802 (2)	41 (1)
C(29)	9500 (2)	-375 (1)	3272 (2)	46 (1)
C(30)	9658 (2)	-263 (1)	2383 (2)	47 (1)
C(31)	9168 (2)	159 (1)	2014 (2)	39 (1)
C(32)	3578 (2)	988 (1)	3344 (1)	31 (1)
C(33)	3794 (2)	1331 (1)	4009 (2)	40 (1)
C(34)	2924 (2)	1407 (1)	4656 (2)	49 (1)
C(35)	1842 (2)	1136 (1)	4644 (2)	46 (1)
C(36)	1620 (2)	793 (1)	3999 (2)	45 (1)
C(37)	2473 (2)	716 (1)	3349 (2)	41 (1)
C(38)	3765 (2)	817 (1)	1444 (1)	32 (1)
C(39)	3067 (2)	406 (1)	1213 (2)	43 (1)
C(40)	2368 (2)	377 (1)	382 (2)	50 (1)
C(41)	2355 (2)	744 (1)	-223 (2)	50 (1)
C(42)	3024 (2)	1151 (1)	0 (2)	49 (1)
C(43)	3726 (2)	1186 (1)	830 (2)	40 (1)
C(44)	5245 (2)	282 (1)	2793 (1)	30 (1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

C(45)	5355(2)	131(1)	3690(2)	37(1)
C(46)	5827(2)	-317(1)	3922(2)	43(1)
C(47)	6166(2)	-626(1)	3260(2)	42(1)
C(48)	6069(2)	-481(1)	2358(2)	40(1)
C(49)	5633(2)	-30(1)	2133(2)	36(1)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **III-3**

Ru(1)-N(2)	2.031(2)	Ru(1)-N(1)	2.148(2)	N(2)-Ru(1)-N(1)	77.09(6)	N(2)-Ru(1)-P(2)	157.91(5)
Ru(1)-P(2)	2.2125(5)	Ru(1)-P(3)	2.2298(5)	N(1)-Ru(1)-P(2)	85.66(4)	P(2)-Ru(1)-P(3)	94.59(5)
Ru(1)-H(1)	1.53(2)	P(1)-N(1)	1.612(2)	N(2)-Ru(1)-P(3)	170.54(4)	N(1)-Ru(1)-P(3)	101.25(2)
P(1)-C(1)	1.794(2)	P(1)-C(8)	1.807(2)	N(1)-Ru(1)-H(1)	113.8(8)	P(3)-Ru(1)-H(1)	100.2(8)
P(1)-C(14)	1.810(2)	P(2)-C(26)	1.826(2)	P(2)-Ru(1)-H(1)	82.5(7)	N(1)-P(1)-C(8)	87.3(8)
P(2)-C(20)	1.832(2)	P(2)-C(1)	1.865(2)	N(1)-P(1)-C(1)	105.77(8)	N(1)-P(1)-C(14)	113.07(8)
P(3)-C(44)	1.835(2)	P(3)-C(38)	1.854(2)	C(1)-P(1)-C(8)	107.7(1)	N(1)-P(1)-C(14)	116.3(1)
P(3)-C(32)	1.854(2)	N(1)-C(2)	1.411(2)	C(1)-P(1)-C(14)	105.4(1)	C(8)-P(1)-C(14)	108.1(1)
N(2)-C(3)	1.363(2)	N(2)-H(2)	0.93(2)	C(26)-P(2)-C(20)	102.9(1)	C(26)-P(2)-C(1)	96.3(1)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900	C(20)-P(2)-C(1)	104.3(1)	C(26)-P(2)-Ru(1)	130.29(7)
C(2)-C(7)	1.384(3)	C(2)-C(3)	1.432(3)	C(20)-P(2)-Ru(1)	115.04(6)	C(1)-P(2)-Ru(1)	103.73(6)
C(3)-C(4)	1.404(3)	C(4)-C(5)	1.379(3)	C(44)-P(3)-C(38)	101.9(1)	C(44)-P(3)-C(32)	100.0(1)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.391(3)	C(38)-P(3)-C(32)	101.8(1)	C(32)-P(3)-Ru(1)	119.77(6)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.403(3)	C(38)-P(3)-Ru(1)	115.59(7)	C(2)-N(1)-Ru(1)	114.1(1)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-H(7)	0.9500	C(2)-N(1)-P(1)	123.7(1)	C(3)-N(2)-Ru(1)	118.7(1)
C(8)-C(9)	1.379(3)	C(8)-C(13)	1.391(3)	P(1)-N(1)-Ru(1)	121.1(1)	Ru(1)-N(2)-H(2)	127(1)
C(9)-C(10)	1.393(3)	C(9)-H(9)	0.9500	P(1)-C(1)-P(2)	110.7(1)	P(1)-C(1)-H(1A)	109.5
C(10)-C(11)	1.366(4)	C(10)-H(10)	0.9500	P(2)-C(1)-H(1A)	109.5	P(1)-C(1)-H(1B)	109.5
C(11)-C(12)	1.379(4)	C(11)-H(11)	0.9500	P(2)-C(1)-H(1B)	109.5	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.1
C(12)-C(13)	1.386(3)	C(12)-H(12)	0.9500	C(7)-C(2)-N(1)	127.0(2)	C(7)-C(2)-C(3)	119.2(2)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.384(3)	N(1)-C(2)-C(3)	113.8(2)	N(2)-C(3)-C(4)	125.7(2)
C(15)-C(16)	1.395(3)	C(15)-C(16)	1.393(3)	N(2)-C(3)-C(2)	116.2(2)	C(4)-C(3)-C(2)	118.1(2)
C(16)-H(16)	0.9500	C(16)-C(17)	1.378(3)	C(5)-C(4)-C(3)	121.8(2)	C(5)-C(4)-H(4)	119.1
C(17)-H(17)	0.9500	C(17)-C(18)	1.383(3)	C(3)-C(4)-H(4)	119.1	C(4)-C(5)-C(6)	120.3(2)
C(18)-H(18)	0.9500	C(18)-C(19)	1.378(3)	C(4)-C(5)-H(5)	119.8	C(6)-C(5)-H(5)	119.8
C(19)-H(19)	0.9500	C(19)-H(19)	0.9500	C(5)-C(6)-C(7)	119.0(2)	C(5)-C(6)-H(6)	120.5
C(20)-C(25)	1.395(3)	C(20)-C(21)	1.402(3)	C(7)-C(6)-H(6)	120.5	C(2)-C(7)-C(6)	121.7(2)
C(21)-C(22)	1.385(3)	C(21)-H(21)	0.9500	C(2)-C(7)-H(7)	119.2	C(6)-C(7)-H(7)	119.2
C(22)-C(23)	1.383(4)	C(22)-H(22)	0.9500	C(9)-C(8)-C(13)	119.3(2)	C(9)-C(8)-P(1)	123.9(2)
C(23)-C(24)	1.376(4)	C(23)-H(23)	0.9500	C(13)-C(8)-P(1)	116.7(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120.3(2)
C(24)-C(25)	1.382(3)	C(24)-H(24)	0.9500	C(8)-C(9)-H(9)	119.9	C(10)-C(9)-H(9)	119.9
C(25)-H(25)	0.9500	C(26)-C(27)	1.391(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120.1(2)	C(11)-C(10)-H(10)	120.0
C(26)-C(31)	0.9500	C(27)-C(28)	1.399(3)	C(9)-C(10)-H(10)	120.0	C(10)-C(11)-C(12)	120.1(2)
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(29)	1.381(3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.9	C(12)-C(11)-H(11)	119.9
C(28)-H(28)	0.9500	C(29)-C(30)	1.378(4)	C(11)-C(12)-C(13)	120.3(2)	C(11)-C(12)-H(12)	119.9
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.390(3)	C(13)-C(12)-H(12)	119.9	C(12)-C(13)-C(8)	119.8(2)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-H(31)	0.9500	C(12)-C(13)-H(13)	120.1	C(8)-C(13)-H(13)	120.1
C(32)-C(33)	1.386(3)	C(32)-C(37)	1.400(3)	C(15)-C(14)-C(19)	119.6(2)	C(15)-C(14)-P(1)	120.2(2)
C(33)-C(34)	1.400(3)	C(33)-H(33)	0.9500	C(19)-C(14)-P(1)	119.7(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.0(2)
C(34)-C(35)	1.377(3)	C(34)-H(34)	0.9500	C(14)-C(15)-H(15)	120.0	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(35)-C(36)	1.367(4)	C(35)-H(35)	0.9500	C(17)-C(16)-C(15)	120.1(2)	C(17)-C(16)-H(16)	120.0
C(36)-C(37)	1.390(3)	C(36)-H(36)	0.9500	C(15)-C(16)-H(16)	120.0	C(16)-C(17)-C(18)	120.1(2)
C(37)-H(37)	0.9500	C(38)-C(43)	1.382(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.0	C(18)-C(17)-H(17)	120.0
C(38)-C(39)	1.402(3)	C(39)-C(40)	1.386(3)	C(19)-C(18)-C(17)	120.2(2)	C(19)-C(18)-H(18)	119.9
C(39)-H(39)	0.9500	C(40)-C(41)	1.369(4)	C(17)-C(18)-H(18)	119.9	C(18)-C(19)-C(14)	120.1(2)
C(40)-H(40)	0.9500	C(41)-C(42)	1.373(4)	C(18)-C(19)-H(19)	119.9	C(14)-C(19)-H(19)	119.9
C(41)-H(41)	0.9500	C(42)-C(43)	1.388(3)	C(25)-C(20)-C(21)	118.5(2)	C(25)-C(20)-P(2)	125.4(2)
C(42)-H(42)	0.9500	C(43)-H(43)	0.9500	C(21)-C(20)-P(2)	116.0(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.5(2)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(49)	1.401(3)	C(22)-C(21)-H(21)	119.8	C(20)-C(21)-H(21)	119.8
C(44)-C(45)	1.393(3)	C(45)-H(45)	0.9500	C(23)-C(22)-C(21)	119.7(2)	C(23)-C(22)-H(22)	120.2
C(45)-C(46)	1.390(3)	C(46)-H(46)	0.9500	C(21)-C(22)-H(22)	120.2	C(24)-C(23)-C(22)	120.7(2)
C(46)-C(47)	1.382(3)	C(47)-H(47)	0.9500	C(24)-C(23)-H(23)	119.7	C(22)-C(23)-H(23)	119.7
C(47)-C(48)	1.393(3)	C(48)-H(48)	0.9500	C(23)-C(24)-C(25)	119.9(2)	C(23)-C(24)-H(24)	120.0
C(48)-C(49)	1.387(3)			C(25)-C(24)-H(24)	120.0	C(24)-C(25)-C(20)	120.7(2)
C(49)-H(49)	0.9500						

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å <sup>2</sup> × 10 <sup>3</sup> ) for <b>III-3</b>									
atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12			

C (46)	43(1)	40(1)	47(1)	12(1)	12(1)	6(1)
C (47)	36(1)	31(1)	62(2)	8(1)	11(1)	3(1)
C (48)	36(1)	31(1)	53(1)	-5(1)	3(1)	2(1)
C (49)	39(1)	31(1)	37(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi \cdot [h^2 a^{*2} u(11) + \dots + 2 h k a^* b^* u(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **III-3**

atom	x	y	z	U (eq)
H (1)	6730(20)	1293(8)	3450(10)	29
H (2)	4140(20)	1985(8)	2600(10)	34
H (1A)	9499	1328	3212	32
H (1B)	10029	1328	2230	32
H (4)	3817	2842	2532	38
H (5)	4713	3588	2460	42
H (6)	6897	3671	2346	45
H (7)	8167	2990	2304	39
H (9)	10742	2812	2838	55
H (10)	11615	3166	4175	67
H (11)	11014	2912	5563	58
H (12)	9662	2266	5640	61
H (13)	8802	1901	4314	51
H (15)	8148	2429	719	42
H (16)	9141	2565	-613	55
H (17)	11320	2463	-625	61
H (18)	12507	2196	670	60
H (19)	11526	2045	1988	47
H (21)	6208	812	632	42
H (22)	6233	773	-939.9999	53
H (23)	8061	982	-1620	66
H (24)	9888	1196	-741	64
H (25)	9907	1200	831	49
H (27)	7928	565	3793	40
H (28)	8771	-142	4418	49
H (29)	9827	-665	3520	55
H (30)	10102	-473	2020	56
H (31)	9279	232	1400	47
H (33)	4543	1517	4025	49
H (34)	3080	1646	5104	58
H (35)	1251	1187	5083	55
H (36)	876	604	3996	54
H (37)	2303	477	2904	49
H (39)	3073	148	1625	51
H (40)	1892	99	230	60
H (41)	1885	718	-795	60
H (42)	3007	1408	-416	59
H (43)	4185	1469	979	48
H (45)	5103	336	4151	45
H (46)	5917	-410	4540	51
H (47)	6463	-935.0001	3419	51
H (48)	6302	-691	1899	47
H (49)	5596	71	1520	43



IV- Structures du chapitre 4 :

Bisiminophosporane IV-5

Table 1. Crystal data for IV-5

Compound <b>IV-5</b>	
Molecular formula	C <sub>42</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molecular weight	628.65
Crystal habit	yellow needle
Crystal dimensions (mm)	0.18x0.12x0.10
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a (Å)	8.8810(10)
b (Å)	12.5580(10)
c (Å)	15.4310(10)
α (°)	76.5200(10)
β (°)	86.3200(10)
γ (°)	75.6400(10)
V (Å <sup>3</sup> )	1621.2(2)
z	2
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.288
F000	660
μ(cm <sup>-1</sup> )	0.168
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9704 min, 0.9834 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	24.11
HKL ranges	-10 10 ; -14 14 ; -17 17
Reflections measured	8059
Unique data	5145
Rint	0.0354
Reflections used	3783
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	415
Reflections / parameter	9
wR2	0.1531
R1	0.0545
Weights a, b	0.0590 ; 1.5873
GoF	1.031
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.226(0.053) / -0.391(0.053)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **IV-5**

atom	x	y	z	U (eq)
P (1)	-1829(1)	4942(1)	2244(1)	31(1)
P (2)	3151(1)	911(1)	2726(1)	32(1)
N (1)	-459(3)	3890(2)	2568(2)	31(1)
N (2)	1851(3)	1974(2)	2826(2)	33(1)
C (1)	146(3)	3459(3)	3418(2)	27(1)
C (2)	-339(4)	3945(3)	4149(2)	32(1)
C (3)	323(4)	3503(3)	4986(2)	34(1)
C (4)	1527(4)	2543(3)	5112(2)	35(1)
C (5)	2050(4)	2045(3)	4401(2)	32(1)
C (6)	1397(3)	2457(3)	3555(2)	28(1)
C (7)	-1440(4)	6287(3)	2289(2)	34(1)
C (8)	75(4)	6287(3)	2453(2)	40(1)
C (9)	492(5)	7274(3)	2470(3)	49(1)
C (10)	-622(5)	8282(3)	2332(3)	52(1)
C (11)	-2129(5)	8294(3)	2167(3)	50(1)
C (12)	-2550(4)	7309(3)	2156(2)	44(1)
C (13)	-3712(4)	4911(3)	2777(2)	32(1)
C (14)	-4317(4)	5473(3)	3438(2)	37(1)
C (15)	-5684(4)	5315(3)	3873(2)	41(1)
C (16)	-6452(4)	4575(3)	3654(2)	39(1)
C (17)	-5860(4)	4019(3)	2994(2)	40(1)
C (18)	-4500(4)	4179(3)	2558(2)	35(1)
C (19)	-2132(4)	4981(3)	1089(2)	35(1)
C (20)	-3253(5)	5801(3)	574(3)	59(1)
C (21)	-3479(6)	5795(4)	-298(3)	70(1)
C (22)	-2574(5)	4960(4)	-668(3)	58(1)
C (23)	-1454(5)	4141(4)	-165(3)	63(1)
C (24)	-1227(4)	4153(3)	704(2)	49(1)
C (25)	2733(4)	566(3)	1707(2)	35(1)
C (26)	1970(5)	1421(3)	1024(3)	50(1)
C (27)	1659(5)	1187(4)	234(3)	65(1)
C (28)	2075(5)	96(4)	123(3)	65(1)
C (29)	2816(6)	-755(4)	796(3)	66(1)
C (30)	3163(5)	-526(3)	1585(3)	53(1)
C (31)	3217(4)	-358(3)	3587(2)	34(1)
C (32)	1796(4)	-501(3)	3973(2)	41(1)
C (33)	1728(4)	-1445(3)	4624(3)	45(1)
C (34)	3077(4)	-2258(3)	4914(2)	43(1)
C (35)	4485(4)	-2132(3)	4534(2)	40(1)
C (36)	4567(4)	-1187(3)	3872(2)	36(1)
C (37)	5140(4)	1084(3)	2585(2)	33(1)
C (38)	5760(4)	1379(3)	1740(2)	37(1)
C (39)	7235(4)	1600(3)	1625(3)	43(1)
C (40)	8088(4)	1515(3)	2343(3)	47(1)
C (41)	7506(4)	1224(3)	3190(3)	48(1)
C (42)	6036(4)	1017(3)	3315(2)	41(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV-5**

P(1)-N(1)	1.565(3)	P(1)-C(19)	1.807(3)	C(28)-C(27)-C(26)	120.2(4)	C(29)-C(28)-C(27)	119.7(4)
P(1)-C(13)	1.821(3)	P(1)-C(7)	1.823(3)	C(28)-C(29)-C(30)	120.6(4)	C(25)-C(30)-C(29)	120.1(4)
P(2)-N(2)	1.565(3)	P(2)-C(25)	1.808(3)	C(32)-C(31)-C(36)	119.0(3)	C(32)-C(31)-P(2)	116.3(3)
P(2)-C(31)	1.812(3)	P(2)-C(37)	1.825(3)	C(36)-C(31)-P(2)	124.7(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.5(3)
N(1)-C(1)	1.384(4)	N(2)-C(6)	1.390(4)	C(32)-C(33)-C(34)	120.3(3)	C(35)-C(34)-C(33)	119.9(3)
N(1)-C(2)	1.399(4)	C(1)-C(6)	1.441(4)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.1(3)
C(2)-C(3)	1.388(5)	C(3)-C(4)	1.383(5)	C(38)-C(37)-C(42)	117.9(3)	C(38)-C(37)-P(2)	120.6(3)
C(4)-C(5)	1.387(5)	C(5)-C(6)	1.393(4)	C(42)-C(37)-P(2)	121.4(3)	C(37)-C(38)-C(39)	121.0(3)
C(7)-C(8)	1.385(5)	C(7)-C(12)	1.392(5)	C(40)-C(39)-C(38)	120.0(4)	C(39)-C(40)-C(41)	120.4(3)
C(8)-C(9)	1.386(5)	C(9)-C(10)	1.381(6)	C(40)-C(41)-C(42)	120.3(4)	C(41)-C(42)-C(37)	120.4(4)
C(10)-C(11)	1.374(5)	C(11)-C(12)	1.382(5)				
C(13)-C(14)	1.380(5)	C(13)-C(18)	1.394(5)				
C(14)-C(15)	1.384(5)	C(15)-C(16)	1.390(5)				
C(16)-C(17)	1.372(5)	C(17)-C(18)	1.380(5)				
C(19)-C(24)	1.376(5)	C(19)-C(20)	1.376(5)				
C(20)-C(21)	1.375(6)	C(21)-C(22)	1.369(6)				
C(22)-C(23)	1.367(6)	C(23)-C(24)	1.374(5)				
C(25)-C(30)	1.383(5)	C(25)-C(26)	1.387(5)				
C(26)-C(27)	1.379(5)	C(27)-C(28)	1.375(6)				
C(28)-C(29)	1.370(6)	C(29)-C(30)	1.384(5)				
C(31)-C(32)	1.395(5)	C(31)-C(36)	1.396(5)				
C(32)-C(33)	1.374(5)	C(33)-C(34)	1.388(5)				
C(34)-C(35)	1.376(5)	C(35)-C(36)	1.388(5)				
C(37)-C(38)	1.388(5)	C(37)-C(42)	1.395(5)				
C(38)-C(39)	1.397(5)	C(39)-C(40)	1.351(5)				
C(40)-C(41)	1.376(5)	C(41)-C(42)	1.386(5)				

N(1)-P(1)-C(19)	105.9(2)	N(1)-P(1)-C(13)	116.7(2)
C(19)-P(1)-C(13)	104.7(2)	N(1)-P(1)-C(7)	114.6(2)
C(19)-P(1)-C(7)	107.4(2)	C(13)-P(1)-C(7)	106.7(2)
N(2)-P(2)-C(25)	106.0(2)	N(2)-P(2)-C(31)	116.3(2)
C(25)-P(2)-C(31)	105.4(2)	N(2)-P(2)-C(37)	116.8(2)
C(25)-P(2)-C(37)	104.9(2)	C(31)-P(2)-C(37)	106.3(2)
C(1)-N(1)-P(1)	128.1(2)	C(6)-N(2)-P(2)	130.9(2)
N(1)-C(1)-C(2)	124.7(3)	N(1)-C(1)-C(6)	117.7(3)
C(2)-C(1)-C(6)	117.5(3)	C(3)-C(2)-C(1)	123.0(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.1(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119.5(3)
C(4)-C(5)-C(6)	122.9(3)	N(2)-C(6)-C(5)	125.2(3)
N(2)-C(6)-C(1)	116.9(3)	C(5)-C(6)-C(1)	117.9(3)
C(8)-C(7)-C(12)	118.1(3)	C(8)-C(7)-P(1)	117.3(3)
C(12)-C(7)-P(1)	124.6(3)	C(7)-C(8)-C(9)	121.4(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.7(4)	C(11)-C(10)-C(9)	119.4(3)
C(10)-C(11)-C(12)	121.0(4)	C(11)-C(12)-C(7)	120.4(3)
C(14)-C(13)-C(18)	118.7(3)	C(14)-C(13)-P(1)	124.2(2)
C(18)-C(13)-P(1)	116.8(3)	C(13)-C(14)-C(15)	120.6(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.1(3)	C(17)-C(16)-C(15)	119.6(3)
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(3)	C(17)-C(18)-C(13)	120.6(3)
C(24)-C(19)-C(20)	118.0(3)	C(24)-C(19)-P(1)	119.2(3)
C(20)-C(19)-P(1)	122.7(3)	C(21)-C(20)-C(19)	121.4(4)
C(22)-C(21)-C(20)	119.7(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119.5(4)
C(22)-C(23)-C(24)	120.6(4)	C(23)-C(24)-C(19)	120.7(4)
C(30)-C(25)-C(26)	119.0(3)	C(30)-C(25)-P(2)	121.9(3)
C(26)-C(25)-P(2)	119.2(3)	C(27)-C(26)-C(25)	120.5(4)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **IV-5**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	27(1)	29(1)	36(1)	-9(1)	-1(1)	0(1)
P(2)	26(1)	31(1)	37(1)	-10(1)	-1(1)	0(1)
N(1)	24(1)	26(1)	37(2)	-8(1)	-3(1)	3(1)
N(2)	29(2)	31(2)	36(2)	-10(1)	-1(1)	2(1)
C(1)	22(2)	26(2)	33(2)	-9(2)	3(1)	-7(1)
C(2)	25(2)	27(2)	43(2)	-11(2)	3(2)	-2(1)
C(3)	32(2)	39(2)	33(2)	-14(2)	4(2)	-9(2)
C(4)	27(2)	41(2)	34(2)	-7(2)	-3(1)	-5(2)
C(5)	23(2)	33(2)	36(2)	-8(2)	-2(1)	-1(1)
C(6)	24(2)	29(2)	33(2)	-8(2)	2(1)	-7(1)
C(7)	32(2)	32(2)	32(2)	-9(2)	4(1)	0(2)
C(8)	38(2)	37(2)	44(2)	-12(2)	2(2)	-5(2)
C(9)	49(2)	47(2)	55(3)	-10(2)	-1(2)	-19(2)
C(10)	68(3)	38(2)	54(3)	-14(2)	8(2)	-21(2)
C(11)	63(3)	29(2)	51(2)	-9(2)	14(2)	-3(2)
C(12)	41(2)	34(2)	50(2)	-9(2)	8(2)	-3(2)
C(13)	25(2)	30(2)	38(2)	-5(2)	-3(1)	-2(1)
C(14)	31(2)	33(2)	46(2)	-12(2)	-1(2)	-4(2)
C(15)	35(2)	42(2)	43(2)	-15(2)	7(2)	-2(2)
C(16)	29(2)	40(2)	44(2)	-8(2)	-2(2)	-9(2)
C(17)	35(2)	37(2)	46(2)	-8(2)	-2(2)	-2(2)
C(18)	34(2)	32(2)	38(2)	-10(2)	-2(2)	-6(2)
C(19)	32(2)	33(2)	38(2)	-7(2)	0(2)	-2(2)
C(20)	66(3)	47(2)	52(3)	-12(2)	-21(2)	13(2)
C(21)	78(3)	62(3)	56(3)	-6(2)	-30(2)	7(3)
C(22)	64(3)	74(3)	35(2)	-12(2)	-4(2)	-14(2)
C(23)	54(3)	82(3)	46(3)	-23(2)	-2(2)	7(2)
C(24)	47(2)	52(2)	39(2)	-11(2)	-5(2)	6(2)
C(25)	30(2)	37(2)	36(2)	-12(2)	3(2)	-4(2)
C(26)	57(2)	44(2)	43(2)	-17(2)	-5(2)	7(2)
C(27)	76(3)	63(3)	46(3)	-22(2)	-15(2)	12(2)
C(28)	73(3)	72(3)	51(3)	-29(2)	-12(2)	-6(3)
C(29)	98(4)	47(3)	58(3)	-29(2)	-4(3)	-7(2)
C(30)	65(3)	42(2)	48(2)	-18(2)	-7(2)	2(2)
C(31)	28(2)	33(2)	38(2)	-12(2)	1(2)	-2(2)
C(32)	29(2)	38(2)	53(2)	-13(2)	-2(2)	-3(2)
C(33)	34(2)	45(2)	58(2)	-14(2)	8(2)	-13(2)
C(34)	47(2)	39(2)	45(2)	-10(2)	3(2)	-13(2)
C(35)	38(2)	34(2)	44(2)	-9(2)	-2(2)	-1(2)
C(36)	31(2)	34(2)	38(2)	-9(2)	0(2)	0(2)
C(37)	29(2)	26(2)	42(2)	-11(2)	-1(2)	-1(2)
C(38)	38(2)	29(2)	41(2)	-8(2)	-2(2)	-2(2)
C(39)	45(2)	34(2)	49(2)	-12(2)	10(2)	-7(2)
C(40)	31(2)	39(2)	70(3)	-20(2)	8(2)	-4(2)
C(41)	29(2)	58(2)	59(3)	-26(2)	-4(2)	-3(2)
C(42)	31(2)	44(2)	45(2)	-14(2)	1(2)	0(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi i^2 [h^2 a^{*2} u(11) + \dots + 2 h k a^* b^* u(12)]$$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **IV-5**

atom	x	y	z	U (eq)
H(2)	-1160	4608	4068	38
H(3)	-47	3854	5467	41
H(4)	1993	2228	5681	42
H(5)	2890	1393	4495	38
H(8)	845	5595	2556	48
H(9)	1540	7258	2576	59
H(10)	-349.0000	8962	2350	62
H(11)	-2893	8989	2061	60
H(12)	-3603	7330	2056	52
H(14)	-3791	5973	3596	44
H(15)	-6097	5713	4323	49
H(16)	-7380	4456	3959	47
H(17)	-6389	3521	2837	47
H(18)	-4097	3786	2105	42
H(20)	-3885	6383	826	71
H(21)	-4259	6368	-643	84
H(22)	-2724	4949	-1270	69
H(23)	-827	3558	-419	76
H(24)	-436	3583	1044	58
H(26)	1659	2174	1102	60
H(27)	1156	1779	-235.0000	78
H(28)	1850	-66	-419	77
H(29)	3093	-1509.0001	721	80
H(30)	3698	-1119	2043	64
H(32)	869	57	3786	49
H(33)	753	-1541	4877	54
H(34)	3028	-2900	5374	52
H(35)	5405	-2694.9998	4725	48
H(36)	5542	-1103	3613	43
H(38)	5173	1430	1232	44
H(39)	7638	1810	1042	51
H(40)	9095	1658	2263	56
H(41)	8114	1165	3691	57
H(42)	5637	827	3902	49

V- Structures du chapitre 5 :

V-1- dication aminophosphonium chiral V-2b

Table 1. Crystal data for V-2b

Compound <b>V-2b</b>	
Molecular formula	C <sub>35</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (Br)
Molecular weight	788.60
Crystal habit	colorless needle
Crystal dimensions (mm)	0.23x0.10x0.01
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a (Å)	11.1170(10)
b (Å)	18.7140(10)
c (Å)	18.9410(10)
α (°)	90.00
β (°)	90.01
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	3940.6(5)
z	4
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.329
F(000)	1640
μ(cm <sup>-1</sup> )	2.170
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6353 min, 0.9786 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.14
HKL ranges	-14 14 ; -17 23 ; -24 24
Reflections measured	12758
Unique data	8375
Rint	0.0260
Reflections used	6923
Criterion	I > 2σI
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	437
Reflections / parameter	15
wR2	0.0758
R1	0.0342
Flack's parameter	-0.016(6)
Weights a, b	0.0348 ; 0.0000
GoF	1.038
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.659(0.057) / -0.295(0.057)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **V-2b**

atom	x	y	z	U (eq)
Br (1)	2942 (1)	3046 (1)	-184 (1)	39 (1)
Br (2)	1701 (1)	-1197 (1)	872 (1)	41 (1)
P (1)	1536 (1)	1097 (1)	1183 (1)	29 (1)
P (2)	1661 (1)	806 (1)	-454 (1)	28 (1)
N (1)	850 (2)	377 (1)	1408 (1)	34 (1)
N (2)	974 (2)	42 (1)	-390 (1)	32 (1)
C (1)	1243 (2)	1385 (1)	277 (1)	28 (1)
C (2)	3117 (3)	965 (2)	1298 (1)	31 (1)
C (3)	3899 (3)	1501 (2)	1066 (2)	34 (1)
C (4)	5119 (3)	1438 (2)	1196 (2)	39 (1)
C (5)	5547 (3)	853 (2)	1561 (2)	46 (1)
C (6)	4779 (3)	324 (2)	1790 (2)	44 (1)
C (7)	3555 (3)	371 (2)	1671 (2)	36 (1)
C (8)	1067 (3)	1803 (2)	1763 (2)	33 (1)
C (9)	1826 (3)	1976 (2)	2326 (1)	40 (1)
C (10)	1437 (4)	2449 (2)	2846 (2)	50 (1)
C (11)	299 (4)	2730 (2)	2814 (2)	52 (1)
C (12)	-453 (3)	2565 (2)	2247 (2)	52 (1)
C (13)	-68 (3)	2102 (2)	1723 (2)	42 (1)
C (14)	-420 (3)	289 (2)	1647 (2)	36 (1)
C (15)	-404 (3)	-176 (2)	2318 (2)	43 (1)
C (16)	-1190 (3)	-6 (2)	1051 (2)	49 (1)
C (17)	268 (4)	202 (2)	2902 (2)	65 (1)
C (18)	-1675 (4)	-367 (2)	2551 (2)	67 (1)
C (19)	3263 (3)	742 (2)	-470 (1)	30 (1)
C (20)	3964 (3)	1314 (2)	-710 (2)	34 (1)
C (21)	5209 (3)	1279 (2)	-664 (2)	37 (1)
C (22)	5739 (3)	684 (2)	-373 (2)	41 (1)
C (23)	5063 (3)	119 (2)	-131 (2)	40 (1)
C (24)	3817 (3)	141 (2)	-183 (2)	33 (1)
C (25)	1115 (3)	1213 (2)	-1246 (2)	31 (1)
C (26)	-45 (3)	1482 (2)	-1257 (2)	38 (1)
C (27)	-545 (3)	1728 (2)	-1882 (2)	47 (1)
C (28)	123 (4)	1715 (2)	-2496 (2)	46 (1)
C (29)	1284 (3)	1454 (2)	-2494 (2)	43 (1)
C (30)	1779 (3)	1200 (2)	-1874 (1)	37 (1)
C (31)	738 (3)	-437 (2)	-1005 (2)	36 (1)
C (32)	-467 (3)	-810 (2)	-891 (2)	41 (1)
C (33)	1797 (3)	-943 (2)	-1130 (2)	54 (1)
C (34)	-1477 (3)	-274 (2)	-877 (2)	55 (1)
C (35)	-703 (4)	-1376 (2)	-1461 (2)	65 (1)
O (1)	1008 (6)	-3050 (10)	-797 (5)	86 (4)
O (1A)	1020 (30)	-3400 (20)	-620 (20)	78 (7)
C (36)	1823 (4)	-3065 (3)	-204 (2)	76 (1)
C (37)	1121 (4)	-3153 (2)	466 (2)	63 (1)
C (38)	-145 (4)	-2969 (2)	245 (2)	70 (1)
C (39)	-147 (4)	-3146 (3)	-526 (2)	73 (1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **V-2b**

P(1)-N(1)	1.606(3)	P(1)-C(2)	1.788(3)	N(2)-C(31)-C(33)	110.9(3)	C(32)-C(31)-C(33)	114.5(3)
P(1)-C(8)	1.796(3)	P(1)-C(1)	1.828(3)	C(34)-C(32)-C(31)	110.6(3)	C(34)-C(32)-C(35)	110.1(3)
P(2)-N(2)	1.624(3)	P(2)-C(19)	1.786(3)	C(31)-C(32)-C(35)	111.5(3)	C(39)-O(1)-C(36)	106.8(8)
P(2)-C(25)	1.789(3)	P(2)-C(1)	1.818(3)	C(36)-O(1A)-C(39)	113(2)	O(1A)-C(36)-O(1)	30(1)
N(1)-C(14)	1.492(4)	N(2)-C(31)	1.494(4)	O(1A)-C(36)-C(37)	96(2)	O(1)-C(36)-C(37)	109.5(4)
C(2)-C(3)	1.400(4)	C(2)-C(7)	1.404(4)	C(36)-C(37)-C(38)	103.1(3)	C(39)-C(38)-C(37)	102.8(4)
C(3)-C(4)	1.383(4)	C(4)-C(5)	1.381(5)	O(1A)-C(39)-O(1)	31(1)	O(1A)-C(39)-C(38)	102(1)
C(5)-C(6)	1.377(5)	C(6)-C(7)	1.382(4)	O(1)-C(39)-C(38)	109.1(4)		
C(8)-C(13)	1.382(5)	C(8)-C(9)	1.397(4)				
C(9)-C(10)	1.393(4)	C(10)-C(11)	1.372(5)				
C(11)-C(12)	1.396(5)	C(12)-C(13)	1.385(5)				
C(14)-C(16)	1.521(5)	C(14)-C(15)	1.539(4)				
C(15)-C(17)	1.510(5)	C(15)-C(18)	1.523(5)				
C(19)-C(24)	1.393(4)	C(19)-C(20)	1.400(4)				
C(20)-C(21)	1.389(4)	C(21)-C(22)	1.375(5)				
C(22)-C(23)	1.377(5)	C(23)-C(24)	1.389(4)				
C(25)-C(26)	1.384(4)	C(25)-C(30)	1.400(4)				
C(26)-C(27)	1.387(4)	C(27)-C(28)	1.381(5)				
C(28)-C(29)	1.380(5)	C(29)-C(30)	1.381(4)				
C(31)-C(32)	1.526(4)	C(31)-C(33)	1.529(5)				
C(32)-C(34)	1.507(5)	C(32)-C(35)	1.534(5)				
O(1)-C(39)	1.395(9)	O(1)-C(36)	1.44(1)				
O(1A)-C(36)	1.35(3)	O(1A)-C(39)	1.39(3)				
C(36)-C(37)	1.499(6)	C(37)-C(38)	1.507(6)				
C(38)-C(39)	1.496(6)						
N(1)-P(1)-C(2)	108.6(1)	N(1)-P(1)-C(8)	108.4(1)				
C(2)-P(1)-C(8)	108.3(1)	N(1)-P(1)-C(1)	114.3(1)				
C(2)-P(1)-C(1)	109.3(1)	C(8)-P(1)-C(1)	107.8(1)				
N(2)-P(2)-C(19)	114.3(1)	N(2)-P(2)-C(25)	106.2(1)				
C(19)-P(2)-C(25)	110.6(1)	N(2)-P(2)-C(1)	110.3(1)				
C(19)-P(2)-C(1)	107.9(1)	C(25)-P(2)-C(1)	107.3(1)				
C(14)-N(1)-P(1)	128.6(2)	C(31)-N(2)-P(2)	123.6(2)				
P(2)-C(1)-P(1)	119.6(2)	C(3)-C(2)-C(7)	120.8(3)				
C(3)-C(2)-P(1)	118.2(2)	C(7)-C(2)-P(1)	120.8(2)				
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.6(3)				
C(6)-C(5)-C(4)	121.0(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.9(3)				
C(6)-C(7)-C(2)	118.3(3)	C(13)-C(8)-C(9)	119.9(3)				
C(13)-C(8)-P(1)	122.0(2)	C(9)-C(8)-P(1)	117.5(2)				
C(10)-C(9)-C(8)	120.0(3)	C(11)-C(10)-C(9)	119.9(3)				
C(10)-C(11)-C(12)	120.1(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.3(3)				
C(8)-C(13)-C(12)	119.7(3)	N(1)-C(14)-C(16)	110.3(3)				
N(1)-C(14)-C(15)	107.6(3)	C(16)-C(14)-C(15)	114.5(3)				
C(17)-C(15)-C(18)	111.0(3)	C(17)-C(15)-C(14)	110.2(3)				
C(18)-C(15)-C(14)	111.2(3)	C(24)-C(19)-C(20)	119.9(3)				
C(24)-C(19)-P(2)	119.2(2)	C(20)-C(19)-P(2)	120.7(2)				
C(21)-C(20)-C(19)	119.9(3)	C(22)-C(21)-C(20)	119.4(3)				
C(21)-C(22)-C(23)	121.4(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119.9(3)				
C(23)-C(24)-C(19)	119.5(3)	C(26)-C(25)-C(30)	119.0(3)				
C(26)-C(25)-P(2)	118.9(2)	C(30)-C(25)-P(2)	121.7(2)				
C(25)-C(26)-C(27)	120.4(3)	C(28)-C(27)-C(26)	119.9(3)				
C(29)-C(28)-C(27)	120.5(3)	C(28)-C(29)-C(30)	119.7(3)				
C(29)-C(30)-C(25)	120.4(3)	N(2)-C(31)-C(32)	108.6(2)				

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **V-2b**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	31(1)	41(1)	44(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
Br(2)	47(1)	36(1)	40(1)	2(1)	2(1)	2(1)
P(1)	30(1)	32(1)	24(1)	1(1)	1(1)	3(1)
P(2)	27(1)	33(1)	26(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(1)	32(1)	34(2)	35(1)	2(1)	4(1)	5(1)
N(2)	33(1)	35(2)	28(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
C(1)	24(1)	32(2)	27(1)	1(1)	0(1)	2(1)
C(2)	30(2)	36(2)	27(1)	-6(1)	3(1)	0(1)
C(3)	36(2)	37(2)	28(2)	0(1)	-2(1)	5(1)
C(4)	33(2)	49(2)	35(2)	-6(2)	3(2)	-3(2)
C(5)	33(2)	58(2)	47(2)	-7(2)	-5(2)	8(2)
C(6)	40(2)	50(2)	42(2)	3(2)	-7(2)	13(2)
C(7)	37(2)	35(2)	36(2)	2(1)	-2(2)	2(1)
C(8)	39(2)	33(2)	26(1)	3(1)	5(1)	5(1)
C(9)	48(2)	40(2)	31(2)	-2(1)	1(2)	4(2)
C(10)	68(3)	46(2)	38(2)	-6(2)	0(2)	7(2)
C(11)	81(3)	40(2)	36(2)	-2(2)	7(2)	14(2)
C(12)	55(2)	49(2)	51(2)	8(2)	11(2)	25(2)
C(13)	45(2)	44(2)	37(2)	3(2)	2(2)	8(2)
C(14)	31(2)	43(2)	34(2)	6(1)	8(1)	3(1)
C(15)	43(2)	47(2)	39(2)	8(2)	7(2)	3(2)
C(16)	38(2)	65(2)	44(2)	-1(2)	1(2)	-3(2)
C(17)	77(3)	84(3)	33(2)	11(2)	-1(2)	-5(2)
C(18)	54(2)	92(3)	55(2)	26(2)	17(2)	-5(2)
C(19)	30(2)	37(2)	23(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C(20)	34(2)	38(2)	29(2)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(21)	30(2)	44(2)	38(2)	-7(1)	5(1)	-7(2)
C(22)	28(2)	52(2)	42(2)	-15(2)	1(2)	1(2)
C(23)	40(2)	41(2)	39(2)	-5(2)	-2(2)	10(2)
C(24)	34(2)	36(2)	31(2)	-4(1)	2(2)	1(1)
C(25)	34(2)	30(2)	28(2)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(26)	41(2)	43(2)	29(2)	-3(1)	-3(2)	4(2)
C(27)	47(2)	49(2)	45(2)	0(2)	-8(2)	7(2)
C(28)	62(2)	47(2)	29(2)	5(1)	-11(2)	1(2)
C(29)	55(2)	44(2)	29(2)	2(1)	4(2)	-7(2)
C(30)	42(2)	39(2)	31(2)	-4(1)	2(1)	-5(2)
C(31)	43(2)	37(2)	27(2)	-2(1)	4(1)	-6(1)
C(32)	46(2)	37(2)	42(2)	-4(2)	-1(2)	-9(2)
C(33)	57(2)	55(2)	49(2)	-9(2)	10(2)	0(2)
C(34)	41(2)	62(2)	61(2)	-13(2)	1(2)	1(2)
C(35)	78(3)	59(3)	58(2)	-14(2)	0(2)	-24(2)
O(1)	61(3)	140(10)	54(3)	-1(5)	-7(3)	-16(4)
O(1A)	130(20)	70(20)	40(10)	8(8)	3(9)	10(10)
C(36)	51(2)	86(3)	92(3)	-6(3)	-7(3)	-5(2)
C(37)	65(3)	55(2)	68(2)	-7(2)	-17(2)	-3(2)
C(38)	59(2)	69(3)	83(3)	-3(2)	-4(2)	-2(2)
C(39)	59(3)	83(3)	77(3)	25(3)	-15(2)	-6(3)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi \cdot [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **V-2b**

atom	x	y	z	U (eq)
H(1)	1060(30)	40(20)	1330(20)	41
H(2)	1030(30)	-160(20)	-50(20)	39
H(1A)	369	1480	237	33
H(1B)	1659	1847	207	33
H(3)	3595	1905	820	41
H(4)	5659	1796	1034	47
H(5)	6383	814	1657	55
H(6)	5095	-79	2033	53
H(7)	3024	10	1835	43
H(9)	2606	1772	2353	47
H(10)	1958	2576	3222	60
H(11)	22	3037	3179	63
H(12)	-1233	2771	2220	62
H(13)	-581	1991	1337	51
H(14)	-739	771	1777	43
H(15)	33	-629	2207	52
H(16A)	-1158	320	647	74
H(16B)	-2024	-52	1212	74
H(16C)	-885	-476	910	74
H(17A)	1087	311	2743	97
H(17B)	303	-107.0000	3319	97
H(17C)	-149	647	3022	97
H(18A)	-1641.9999	-627.0001	3000	100
H(18B)	-2053	-670	2191	100
H(18C)	-2147	71	2610	100
H(20)	3389	1726	-904	41
H(21)	5691	1662	-833	45
H(22)	6591	663	-338.0000	49
H(23)	5447	-286	71	48
H(24)	3346	-250	-23	40
H(26)	-501	1499	-833	45
H(27)	-1346	1905	-1887	57
H(28)	-219	1887	-2922.9998	55
H(29)	1742	1449	-2918	51
H(30)	2575	1016	-1873	45
H(31)	657	-129	-1433	43
H(32)	-442	-1056	-422	50
H(33A)	2532	-663	-1204	81
H(33B)	1639	-1236	-1549	81
H(33C)	1900	-1253	-718	81
H(34A)	-1548	-47	-1341	82
H(34B)	-1307.0001	91	-520	82
H(34C)	-2232	-517	-761	82
H(35A)	-1518.9999	-1566	-1405	98
H(35B)	-119	-1764.9999	-1412.9999	98
H(35C)	-623	-1157	-1929	98
H(36A)	2294	-2617	-186	92
H(36B)	2391	-3468.9998	-259	92
H(36C)	1941	-2557	-334	92
H(36D)	2608	-3315	-190	92

H (37A)	1412	-2822	836	75
H (37B)	1171	-3649	643	75
H (38A)	-741	-3261	504	84
H (38B)	-319	-2457	324	84
H (39A)	-398	-3649	-595	88
H (39B)	-725	-2834	-776.9999	88
H (39C)	-750	-3519	-638	88
H (39D)	-305	-2718	-818	88

V-2- Monocation aminophosphonium V-3a

Table 1. Crystal data for V-3a

Compound <b>V-3a</b>		$C_3H_3N_2P_2, CH_2Cl_2, Br$	
Molecular formula			
Molecular weight		664.40	
Crystal habit		colorless needle	
Crystal dimensions (mm)		0.22x0.10x0.07	
Crystal system		monoclinic	
Space group		$P2_1/n$	
a (Å)		11.086 (1)	
b (Å)		17.634 (1)	
c (Å)		17.300 (1)	
$\alpha$ (°)		90.00	
$\beta$ (°)		90.770 (1)	
$\gamma$ (°)		90.00	
V (Å <sup>3</sup> )		3381.7 (4)	
Z		4	
d (g·cm <sup>-3</sup> )		1.305	
F (000)		1376	
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )		1.491	
Absorption corrections		multi-scan ; 0.7350 min, 0.9028 max	
Diffractometer		KappaCCD	
X-ray source		MoK $\alpha$	
$\lambda$ (Å)		0.71069	
Monochromator		graphite	
T (K)		150.0 (1)	
Scan mode		phi and omega scans	
Maximum $\theta$		30.03	
HKL ranges		-15 15 ; -22 24 ; -24 24	
Reflections measured		17384	
Unique data		9844	
Rint		0.0250	
Reflections used		7447	
Criterion		I > 2 $\sigma$ I	
Refinement type		Fsqd	
Hydrogen atoms		mixed	
Parameters refined		366	
Reflections / parameter		20	
wR2		0.1022	
R1		0.0390	
Weights a, b		0.0453 ; 0.8314	
GoF		1.053	
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )		1.142 (0.066) / -0.886 (0.066)	

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **V-3a**

atom	x	y	z	U (eq)
Br (1)	3282 (1)	861 (1)	6602 (1)	28 (1)
Cl (1)	2322 (1)	2836 (1)	5042 (1)	94 (1)
Cl (2)	4801 (1)	3268 (1)	5296 (1)	87 (1)
P (1)	7005 (1)	675 (1)	7658 (1)	19 (1)
P (2)	9538 (1)	1302 (1)	7498 (1)	21 (1)
N (1)	5975 (1)	1308 (1)	7429 (1)	22 (1)
N (2)	10581 (2)	646 (1)	7507 (1)	24 (1)
C (1)	8300 (2)	1063 (1)	8013 (1)	23 (1)
C (2)	7211 (2)	135 (1)	6785 (1)	20 (1)
C (3)	7952 (2)	-505 (1)	6820 (1)	25 (1)
C (4)	8150 (2)	-928 (1)	6163 (1)	29 (1)
C (5)	7609 (2)	-723 (1)	5465 (1)	30 (1)
C (6)	6856 (2)	-97 (1)	5430 (1)	28 (1)
C (7)	6655 (2)	336 (1)	6086 (1)	24 (1)
C (8)	6412 (2)	7 (1)	8350 (1)	22 (1)
C (9)	5263 (2)	-284 (1)	8211 (1)	33 (1)
C (10)	4782 (2)	-823 (1)	8701 (1)	39 (1)
C (11)	5437 (2)	-1072 (1)	9328 (1)	44 (1)
C (12)	6578 (3)	-792 (2)	9471 (2)	54 (1)
C (13)	7065 (2)	-251 (1)	8984 (1)	41 (1)
C (14)	5736 (2)	1966 (1)	7926 (1)	30 (1)
C (15)	5284 (2)	2613 (1)	7424 (1)	41 (1)
C (16)	4856 (2)	1784 (1)	8564 (1)	45 (1)
C (17)	10151 (2)	2185 (1)	7863 (1)	23 (1)
C (18)	11378 (2)	2332 (1)	7776 (1)	27 (1)
C (19)	11859 (2)	3019 (1)	8021 (1)	31 (1)
C (20)	11129 (2)	3562 (1)	8352 (1)	31 (1)
C (21)	9915 (2)	3422 (1)	8435 (1)	32 (1)
C (22)	9426 (2)	2735 (1)	8196 (1)	31 (1)
C (23)	9190 (2)	1458 (1)	6489 (1)	27 (1)
C (24)	9652 (2)	993 (1)	5917 (1)	36 (1)
C (25)	9307 (2)	1100 (2)	5153 (1)	50 (1)
C (26)	8503 (3)	1662 (2)	4960 (1)	55 (1)
C (27)	8049 (2)	2133 (2)	5520 (2)	53 (1)
C (28)	8397 (2)	2035 (1)	6288 (1)	39 (1)
C (29)	10779 (2)	112 (1)	8148 (1)	30 (1)
C (30)	11512 (3)	459 (2)	8807 (1)	50 (1)
C (31)	11403 (2)	-585 (1)	7830 (2)	41 (1)
C (32)	3765 (3)	2517 (2)	5281 (2)	58 (1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **V-3a**

Cl(1)-C(32)	1.740(3)	Cl(2)-C(32)	1.753(3)
P(1)-N(1)	1.641(2)	P(1)-C(1)	1.698(2)
P(1)-C(2)	1.802(2)	P(1)-C(8)	1.810(2)
P(2)-N(2)	1.636(2)	P(2)-C(1)	1.698(2)
P(2)-C(23)	1.804(2)	P(2)-C(17)	1.810(2)
N(1)-C(14)	1.471(2)	N(2)-C(29)	1.469(3)
C(2)-C(7)	1.396(2)	C(2)-C(3)	1.397(3)
C(3)-C(4)	1.380(3)	C(4)-C(5)	1.389(3)
C(5)-C(6)	1.384(3)	C(6)-C(7)	1.388(3)
C(8)-C(13)	1.382(3)	C(8)-C(9)	1.392(3)
C(9)-C(10)	1.383(3)	C(10)-C(11)	1.371(3)
C(11)-C(12)	1.377(3)	C(12)-C(13)	1.388(3)
C(14)-C(15)	1.515(3)	C(14)-C(16)	1.517(3)
C(17)-C(22)	1.390(3)	C(17)-C(18)	1.395(3)
C(18)-C(19)	1.388(3)	C(19)-C(20)	1.382(3)
C(20)-C(21)	1.378(3)	C(21)-C(22)	1.388(3)
C(23)-C(28)	1.386(3)	C(23)-C(24)	1.388(3)
C(24)-C(25)	1.385(3)	C(25)-C(26)	1.371(4)
C(26)-C(27)	1.376(4)	C(27)-C(28)	1.390(3)
C(29)-C(31)	1.517(3)	C(29)-C(30)	1.520(3)
N(1)-P(1)-C(1)	113.3(1)	N(1)-P(1)-C(2)	104.61(8)
C(1)-P(1)-C(2)	113.6(1)	N(1)-P(1)-C(8)	110.2(1)
C(1)-P(1)-C(8)	109.6(1)	C(2)-P(1)-C(8)	110.2(1)
N(2)-P(2)-C(1)	113.3(1)	N(2)-P(2)-C(23)	105.17(8)
C(1)-P(2)-C(23)	112.4(1)	N(2)-P(2)-C(17)	105.0(1)
C(1)-P(2)-C(17)	109.5(1)	C(23)-P(2)-C(17)	110.0(1)
C(14)-N(1)-P(1)	121.7(1)	C(29)-N(2)-P(2)	123.9(1)
P(1)-C(1)-P(2)	126.5(1)	C(7)-C(2)-C(3)	119.7(2)
C(7)-C(2)-P(1)	122.2(1)	C(3)-C(2)-P(1)	118.1(1)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.2(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.0(2)	C(5)-C(6)-C(7)	120.4(2)
C(6)-C(7)-C(2)	119.7(2)	C(13)-C(8)-C(9)	119.0(2)
C(13)-C(8)-P(1)	123.2(2)	C(9)-C(8)-P(1)	117.8(1)
C(10)-C(9)-C(8)	120.4(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.0(2)
C(10)-C(11)-C(12)	120.2(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.1(2)
C(8)-C(13)-C(12)	120.3(2)	N(1)-C(14)-C(15)	108.7(2)
N(1)-C(14)-C(16)	112.4(2)	C(15)-C(14)-C(16)	111.4(2)
C(22)-C(17)-C(18)	119.1(2)	C(22)-C(17)-P(2)	121.9(1)
C(18)-C(17)-P(2)	119.0(1)	C(19)-C(18)-C(17)	120.0(2)
C(20)-C(19)-C(18)	120.5(2)	C(21)-C(20)-C(19)	119.8(2)
C(20)-C(21)-C(22)	120.2(2)	C(21)-C(22)-C(17)	120.4(2)
C(28)-C(23)-C(24)	119.6(2)	C(28)-C(23)-P(2)	118.8(2)
C(24)-C(23)-P(2)	121.6(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120.0(2)
C(26)-C(25)-C(24)	120.0(2)	C(25)-C(26)-C(27)	120.5(2)
C(26)-C(27)-C(28)	119.9(3)	C(23)-C(28)-C(27)	119.9(2)
N(2)-C(29)-C(31)	108.0(2)	N(2)-C(29)-C(30)	112.4(2)
C(31)-C(29)-C(30)	110.9(2)	Cl(1)-C(32)-C(1)	111.0(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for **V-3a**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	20(1)	38(1)	27(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	78(1)	97(1)	107(1)	-6(1)	36(1)	36(1)
Cl(2)	101(1)	79(1)	83(1)	10(1)	18(1)	-21(1)
P(1)	16(1)	22(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
P(2)	16(1)	21(1)	24(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
N(1)	17(1)	25(1)	25(1)	-3(1)	-2(1)	1(1)
N(2)	17(1)	25(1)	31(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(1)	18(1)	28(1)	22(1)	-3(1)	1(1)	-2(1)
C(2)	18(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	3(1)	-4(1)
C(3)	23(1)	28(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(4)	26(1)	23(1)	32(1)	-4(1)	4(1)	3(1)
C(5)	30(1)	33(1)	27(1)	-8(1)	7(1)	-6(1)
C(6)	29(1)	34(1)	21(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
C(7)	22(1)	23(1)	25(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
C(8)	21(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(9)	26(1)	41(1)	32(1)	10(1)	-5(1)	-7(1)
C(10)	29(1)	47(1)	41(1)	10(1)	1(1)	-13(1)
C(11)	50(2)	50(1)	34(1)	14(1)	0(1)	-18(1)
C(12)	58(2)	63(2)	39(1)	26(1)	-20(1)	-25(1)
C(13)	38(1)	49(1)	35(1)	12(1)	-11(1)	-16(1)
C(14)	24(1)	28(1)	37(1)	-10(1)	-6(1)	6(1)
C(15)	39(1)	28(1)	57(2)	-3(1)	-3(1)	7(1)
C(16)	51(2)	51(2)	35(1)	-7(1)	9(1)	15(1)
C(17)	20(1)	22(1)	26(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(18)	22(1)	24(1)	37(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
C(19)	22(1)	28(1)	43(1)	-3(1)	3(1)	-6(1)
C(20)	33(1)	21(1)	39(1)	-4(1)	1(1)	-4(1)
C(21)	31(1)	23(1)	44(1)	-6(1)	7(1)	2(1)
C(22)	21(1)	28(1)	43(1)	-4(1)	6(1)	-1(1)
C(23)	22(1)	32(1)	26(1)	4(1)	0(1)	-9(1)
C(24)	27(1)	52(1)	29(1)	-4(1)	6(1)	-9(1)
C(25)	40(1)	82(2)	28(1)	-4(1)	7(1)	-23(1)
C(26)	53(2)	81(2)	31(1)	19(1)	-7(1)	-31(2)
C(27)	52(2)	52(2)	54(2)	25(1)	-18(1)	-11(1)
C(28)	39(1)	38(1)	40(1)	9(1)	-6(1)	-4(1)
C(29)	24(1)	26(1)	38(1)	4(1)	2(1)	2(1)
C(30)	60(2)	48(2)	42(1)	-2(1)	-15(1)	10(1)
C(31)	37(1)	23(1)	61(2)	3(1)	3(1)	4(1)
C(32)	71(2)	51(2)	52(2)	8(1)	-2(1)	5(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$



Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **V-3a**

atom	x	y	z	U(eq)
H(1N)	5380 (20)	1140 (10)	7200 (10)	27
H(2N)	11150 (20)	740 (10)	7290 (10)	29
H(1)	8310 (20)	1180 (10)	8500 (10)	27
H(3)	8320	-649.0001	7297	30
H(4)	8658	-1361	6188	35
H(5)	7755	-1011	5012	36
H(6)	6475	37	4954	33
H(7)	6143	767	6059	28
H(9)	4805	-112.0000	7777	39
H(10)	3996	-1018.9999	8602	47
H(11)	5104	-1439.9999	9665	53
H(12)	7031	-968	9905	65
H(13)	7851	-57	9085	49
H(14)	6516	2126	8173	36
H(15A)	5899	2743	7044	62
H(15B)	5122	3055	7749	62
H(15C)	4541	2459	7155	62
H(16A)	4086	1620	8335	68
H(16B)	4728	2237	8880	68
H(16C)	5187	1377	8889	68
H(18)	11885	1962	7548	33
H(19)	12695	3116	7962	37
H(20)	11463	4031	8520	37
H(21)	9411	3797	8657	39
H(22)	8590	2640	8260	37
H(24)	10204	601	6050	43
H(25)	9627	783	4761	60
H(26)	8257	1727	4436	66
H(27)	7499	2525	5381	64
H(28)	8092	2363	6675	47
H(29)	9975	-44	8350	35
H(30A)	12302	616	8616	75
H(30B)	11621	83	9219	75
H(30C)	11084	901	9010	75
H(31A)	10928	-790.0001	7396	61
H(31B)	11476	-969	8237	61
H(31C)	12208	-445	7651	61
H(32A)	4020	2133	4898	70
H(32B)	3754	2271	5795	70

V-3- Bis(iminophosphoranyl)méthane V-4c

Table 1. Crystal data for **V-4c**

Compound **V-4c**  
Molecular formula  $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{P}_2$   
Molecular weight 566.59  
Crystal habit colorless plate

Crystal dimensions (mm) 0.22x0.20x0.14  
Crystal system monoclinic  
Space group  $P2_1/c$   
a ( $\text{\AA}$ ) 14.2200 (10)  
b ( $\text{\AA}$ ) 10.2780 (10)  
c ( $\text{\AA}$ ) 20.4620 (10)  
 $\alpha$  ( $^\circ$ ) 90.00  
 $\beta$  ( $^\circ$ ) 93.9270 (10)  
 $\gamma$  ( $^\circ$ ) 90.00  
V ( $\text{\AA}^3$ ) 2983.6 (4)  
Z 4  
d ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 1.261  
F (000) 1192  
 $\mu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 0.175  
Absorption corrections multi-scan ; 0.9625 min, 0.9759 max  
Diffractometer KappaCCD  
X-ray source MoK $\alpha$   
 $\lambda$  ( $\text{\AA}$ ) 0.71069  
Monochromator graphite  
T (K) 150.0 (1)  
Scan mode phi and omega scans  
Maximum  $\theta$  27.48  
HKL ranges -18 18 ; -13 12 ; -26 26  
Reflections measured 12293  
Unique data 6826  
Rint 0.0174  
Reflections used 5522  
Criterion  $I > 2\sigma I$   
Refinement type Fsqd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 370  
Reflections / parameter 14  
wR2 0.1105  
R1 0.0379  
Weights a, b 0.0569 ; 0.5967  
GoF 1.058  
difference peak / hole ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ) 0.286 (0.039) / -0.375 (0.039)

Table 2. Atomic Coordinates ( $A \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for **V-4c**

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	3606(1)	1026(1)	7995(1)	31(1)
P(2)	2050(1)	-1043(1)	7679(1)	26(1)
N(1)	3672(1)	1780(1)	7334(1)	40(1)
N(2)	1408(1)	-848(1)	8263(1)	32(1)
C(1)	3298(1)	-693(1)	7886(1)	30(1)
C(2)	4238(1)	1455(2)	6832(1)	40(1)
C(3)	3975(1)	1907(2)	6197(1)	52(1)
C(4)	4516(2)	1652(2)	5677(1)	61(1)
C(5)	5343(2)	961(2)	5766(1)	60(1)
C(6)	5618(1)	496(2)	6380(1)	56(1)
C(7)	5068(1)	726(2)	6908(1)	45(1)
C(8)	4641(1)	1038(2)	8570(1)	36(1)
C(9)	5077(1)	2244(2)	8662(1)	49(1)
C(10)	5835(1)	2390(2)	9121(1)	62(1)
C(11)	6175(1)	1343(2)	9480(1)	66(1)
C(12)	5761(1)	153(2)	9382(1)	70(1)
C(13)	4994(1)	-8(2)	8930(1)	55(1)
C(14)	2724(1)	1848(1)	8436(1)	35(1)
C(15)	2601(1)	1551(2)	9087(1)	43(1)
C(16)	1933(1)	2204(2)	9422(1)	52(1)
C(17)	1392(1)	3164(2)	9115(1)	56(1)
C(18)	1517(1)	3473(2)	8470(1)	57(1)
C(19)	2179(1)	2815(2)	8131(1)	45(1)
C(20)	1483(1)	-1476(1)	8868(1)	30(1)
C(21)	1021(1)	-908(2)	9380(1)	38(1)
C(22)	1018(1)	-1491(2)	9987(1)	46(1)
C(23)	1469(1)	-2662(2)	10108(1)	47(1)
C(24)	1940(1)	-3235(2)	9614(1)	42(1)
C(25)	1957(1)	-2650(2)	9003(1)	36(1)
C(26)	1611(1)	33(1)	7036(1)	30(1)
C(27)	855(1)	841(2)	7132(1)	44(1)
C(28)	483(1)	1619(2)	6632(1)	53(1)
C(29)	867(1)	1596(2)	6028(1)	47(1)
C(30)	1628(1)	818(2)	5933(1)	47(1)
C(31)	2008(1)	36(2)	6437(1)	40(1)
C(32)	2029(1)	-2632(1)	7289(1)	27(1)
C(33)	1152(1)	-3084(2)	7042(1)	36(1)
C(34)	1062(1)	-4307(2)	6765(1)	41(1)
C(35)	1841(1)	-5089(2)	6723(1)	41(1)
C(36)	2713(1)	-4654(2)	6967(1)	46(1)
C(37)	2805(1)	-3431(2)	7250(1)	37(1)

U(eq) is defined as  $1/3$  the trace of the  $U_{ij}$  tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **V-4c**

P(1)-N(1)	1.566(1)	P(1)-C(14)	1.805(2)
P(1)-C(8)	1.820(2)	P(1)-C(1)	1.830(1)
P(2)-N(2)	1.566(1)	P(2)-C(26)	1.798(1)
P(2)-C(32)	1.817(1)	P(2)-C(1)	1.831(1)
N(1)-C(2)	1.389(2)	N(2)-C(20)	1.393(2)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-C(3)	1.398(2)	C(2)-C(3)	1.408(2)
C(3)-C(4)	1.379(3)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.375(3)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.376(3)	C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.396(2)	C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-C(13)	1.378(2)
C(8)-C(9)	1.393(2)	C(9)-C(10)	1.389(2)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.372(3)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.366(3)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.392(2)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.382(2)	C(14)-C(15)	1.390(2)
C(15)-H(15)	1.382(2)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.376(3)	C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.381(3)	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.384(2)	C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(25)	1.400(2)
C(20)-C(21)	1.401(2)	C(21)-C(22)	1.380(2)
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-C(23)	1.378(2)
C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)	1.382(2)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.389(2)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(31)	1.383(2)	C(26)-C(27)	1.384(2)
C(27)-C(28)	1.375(2)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-H(28)	1.385(2)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.371(2)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.388(2)	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(37)	1.383(2)
C(32)-C(33)	1.391(2)	C(33)-C(34)	1.382(2)
C(33)-H(33)	0.9500	C(34)-C(35)	1.377(2)
C(34)-H(34)	0.9500	C(35)-C(36)	1.378(2)
C(35)-H(35)	0.9500	C(36)-C(37)	1.386(2)
C(36)-H(36)	0.9500	C(37)-H(37)	0.9500
N(1)-P(1)-C(14)	106.54(7)	N(1)-P(1)-C(8)	117.45(7)
C(14)-P(1)-C(8)	103.44(7)	N(1)-P(1)-C(1)	113.61(7)
C(14)-P(1)-C(1)	110.11(7)	C(8)-P(1)-C(1)	105.15(6)
N(2)-P(2)-C(26)	106.80(6)	N(2)-P(2)-C(32)	117.15(6)
C(26)-P(2)-C(32)	103.68(6)	N(2)-P(2)-C(1)	113.92(6)
C(26)-P(2)-C(1)	109.31(6)	C(32)-P(2)-C(1)	105.37(6)
C(2)-N(1)-P(1)	126.2(1)	C(20)-N(2)-P(2)	127.3(1)
P(1)-C(1)-P(2)	115.95(7)	P(1)-C(1)-H(1A)	108.3
P(2)-C(1)-H(1A)	108.3	P(1)-C(1)-H(1B)	108.3
P(2)-C(1)-H(1B)	108.3	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.4
N(1)-C(2)-C(7)	125.1(1)	N(1)-C(2)-C(3)	118.2(2)
C(7)-C(2)-C(3)	116.7(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.5(2)
C(4)-C(3)-H(3)	119.2	C(2)-C(3)-H(3)	119.2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for <b>V-4c</b>									
atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12			
C (5)-C (4)-C (3)	119.6	119.2	119.4	119.7	119.2	119.4	C (5)-C (4)-H (4)	120.8 (2)	C (5)-C (4)-H (4)
C (3)-C (4)-H (4)	119.6	119.2	119.4	119.7	119.2	119.4	C (4)-C (5)-C (6)	119.6	C (4)-C (5)-C (6)
C (4)-C (5)-H (5)	120.4	120.4	120.4	120.4	120.4	120.4	C (6)-C (5)-H (5)	120.4	C (6)-C (5)-H (5)
C (5)-C (6)-C (7)	120.6 (2)	120.6 (2)	120.6 (2)	120.6 (2)	120.6 (2)	120.6 (2)	C (6)-C (7)-C (2)	119.7	C (6)-C (7)-C (2)
C (7)-C (6)-H (6)	119.7	119.7	119.7	119.7	119.7	119.7	C (2)-C (7)-H (7)	119.4	C (2)-C (7)-H (7)
C (6)-C (7)-H (7)	119.4	119.4	119.4	119.4	119.4	119.4	C (13)-C (8)-P (1)	118.6 (2)	C (13)-C (8)-P (1)
C (13)-C (8)-C (9)	115.2 (1)	115.2 (1)	115.2 (1)	115.2 (1)	115.2 (1)	115.2 (1)	C (10)-C (9)-C (8)	119.8	C (10)-C (9)-C (8)
C (9)-C (8)-P (1)	119.8	119.8	119.8	119.8	119.8	119.8	C (8)-C (9)-H (9)	120.4 (2)	C (8)-C (9)-H (9)
C (10)-C (9)-H (9)	120.4 (2)	120.4 (2)	120.4 (2)	120.4 (2)	120.4 (2)	120.4 (2)	C (11)-C (10)-H (10)	119.8	C (11)-C (10)-H (10)
C (9)-C (10)-H (10)	119.8	119.8	119.8	119.8	119.8	119.8	C (12)-C (11)-C (10)	120.3	C (12)-C (11)-C (10)
C (12)-C (11)-H (11)	120.3	120.3	120.3	120.3	120.3	120.3	C (10)-C (11)-H (11)	120.9 (2)	C (10)-C (11)-H (11)
C (11)-C (12)-C (13)	120.9 (2)	120.9 (2)	120.9 (2)	120.9 (2)	120.9 (2)	120.9 (2)	C (11)-C (12)-H (12)	119.5	C (11)-C (12)-H (12)
C (13)-C (12)-H (12)	119.5	119.5	119.5	119.5	119.5	119.5	C (8)-C (13)-C (12)	119.9	C (8)-C (13)-C (12)
C (8)-C (13)-H (13)	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	C (12)-C (13)-H (13)	119.9	C (12)-C (13)-H (13)
C (13)-C (14)-C (15)	119.2 (1)	119.2 (1)	119.2 (1)	119.2 (1)	119.2 (1)	119.2 (1)	C (19)-C (14)-P (1)	120.9 (1)	C (19)-C (14)-P (1)
C (15)-C (14)-P (1)	120.9 (1)	120.9 (1)	120.9 (1)	120.9 (1)	120.9 (1)	120.9 (1)	C (16)-C (15)-C (14)	119.8	C (16)-C (15)-C (14)
C (16)-C (15)-H (15)	119.8	119.8	119.8	119.8	119.8	119.8	C (14)-C (15)-H (15)	120.2 (2)	C (14)-C (15)-H (15)
C (17)-C (16)-C (15)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	C (17)-C (16)-H (16)	119.9	C (17)-C (16)-H (16)
C (17)-C (16)-H (16)	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	C (16)-C (17)-C (18)	120.1	C (16)-C (17)-C (18)
C (15)-C (16)-H (16)	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	C (18)-C (17)-H (17)	120.2 (2)	C (18)-C (17)-H (17)
C (16)-C (17)-H (17)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	C (17)-C (18)-H (18)	119.9	C (17)-C (18)-H (18)
C (17)-C (18)-C (19)	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	C (14)-C (19)-C (18)	119.8	C (14)-C (19)-C (18)
C (19)-C (18)-H (18)	125.5 (1)	125.5 (1)	125.5 (1)	125.5 (1)	125.5 (1)	125.5 (1)	C (18)-C (19)-H (19)	117.1 (1)	C (18)-C (19)-H (19)
C (14)-C (19)-H (19)	117.1 (1)	117.1 (1)	117.1 (1)	117.1 (1)	117.1 (1)	117.1 (1)	N (2)-C (20)-C (21)	119.3	N (2)-C (20)-C (21)
N (2)-C (20)-C (21)	119.3	119.3	119.3	119.3	119.3	119.3	C (22)-C (21)-C (20)	120.7 (2)	C (22)-C (21)-C (20)
C (25)-C (20)-C (21)	120.7 (2)	120.7 (2)	120.7 (2)	120.7 (2)	120.7 (2)	120.7 (2)	C (20)-C (21)-H (21)	120.5	C (20)-C (21)-H (21)
C (22)-C (21)-H (21)	120.5	120.5	120.5	120.5	120.5	120.5	C (23)-C (22)-H (22)	119.6	C (23)-C (22)-H (22)
C (23)-C (22)-C (21)	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	C (22)-C (23)-C (24)	120.8 (2)	C (22)-C (23)-C (24)
C (21)-C (22)-H (22)	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	C (24)-C (23)-H (23)	119.6	C (24)-C (23)-H (23)
C (22)-C (23)-H (23)	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	C (23)-C (24)-H (24)	119.6	C (23)-C (24)-H (24)
C (23)-C (24)-H (24)	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	C (24)-C (25)-C (26)	119.6 (1)	C (24)-C (25)-C (26)
C (25)-C (24)-H (24)	119.6 (1)	119.6 (1)	119.6 (1)	119.6 (1)	119.6 (1)	119.6 (1)	C (20)-C (25)-H (25)	119.9 (1)	C (20)-C (25)-H (25)
C (24)-C (25)-H (25)	119.9 (1)	119.9 (1)	119.9 (1)	119.9 (1)	119.9 (1)	119.9 (1)	C (31)-C (26)-P (2)	120.0 (2)	C (31)-C (26)-P (2)
C (31)-C (26)-P (2)	120.0 (2)	120.0 (2)	120.0 (2)	120.0 (2)	120.0 (2)	120.0 (2)	C (28)-C (27)-C (26)	120.0	C (28)-C (27)-C (26)
C (27)-C (26)-P (2)	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	C (26)-C (27)-H (27)	120.0 (2)	C (26)-C (27)-H (27)
C (28)-C (27)-H (27)	120.0 (2)	120.0 (2)	120.0 (2)	120.0 (2)	120.0 (2)	120.0 (2)	C (27)-C (28)-H (28)	120.0	C (27)-C (28)-H (28)
C (27)-C (28)-H (28)	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	C (30)-C (29)-C (28)	120.2 (2)	C (30)-C (29)-C (28)
C (30)-C (29)-C (28)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	C (28)-C (29)-H (29)	119.9	C (28)-C (29)-H (29)
C (29)-C (28)-C (31)	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	C (29)-C (30)-H (30)	120.1	C (29)-C (30)-H (30)
C (29)-C (30)-H (30)	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	C (26)-C (31)-C (30)	118.6 (1)	C (26)-C (31)-C (30)
C (31)-C (30)-H (30)	118.6 (1)	118.6 (1)	118.6 (1)	118.6 (1)	118.6 (1)	118.6 (1)	C (30)-C (31)-H (31)	116.6 (1)	C (30)-C (31)-H (31)
C (30)-C (31)-H (31)	116.6 (1)	116.6 (1)	116.6 (1)	116.6 (1)	116.6 (1)	116.6 (1)	C (37)-C (32)-C (33)	119.7	C (37)-C (32)-C (33)
C (37)-C (32)-C (33)	119.7	119.7	119.7	119.7	119.7	119.7	C (34)-C (33)-C (32)	120.3 (1)	C (34)-C (33)-C (32)
C (34)-C (33)-C (32)	120.3 (1)	120.3 (1)	120.3 (1)	120.3 (1)	120.3 (1)	120.3 (1)	C (32)-C (33)-H (33)	119.9	C (32)-C (33)-H (33)
C (32)-C (33)-H (33)	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	C (35)-C (34)-C (33)	120.2	C (35)-C (34)-C (33)
C (35)-C (34)-C (33)	120.2	120.2	120.2	120.2	120.2	120.2	C (33)-C (34)-H (34)	120.6 (1)	C (33)-C (34)-H (34)
C (33)-C (34)-H (34)	120.6 (1)	120.6 (1)	120.6 (1)	120.6 (1)	120.6 (1)	120.6 (1)	C (34)-C (35)-H (35)	119.9	C (34)-C (35)-H (35)
C (34)-C (35)-H (35)	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	C (36)-C (35)-H (35)	120.2 (2)	C (36)-C (35)-H (35)
C (36)-C (35)-H (35)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	120.2 (2)	C (35)-C (36)-H (36)	119.9	C (35)-C (36)-H (36)
C (35)-C (36)-H (36)	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	C (32)-C (37)-C (36)	119.7	C (32)-C (37)-C (36)
C (32)-C (37)-C (36)	119.7	119.7	119.7	119.7	119.7	119.7	C (36)-C (37)-H (37)		C (36)-C (37)-H (37)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \text{ pi} \cdot \mathbf{h}^* \mathbf{a}^* \mathbf{2U}(11) + \dots + 2 \text{ hka}^* \mathbf{b}^* \mathbf{U}(12)$

Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **V-4c**

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3495	-1161	8296	36
H(1B)	3668	-1053	7535	36
H(3)	3412	2400	6124	63
H(4)	4314	1958	5252	73
H(5)	5719	806	5407	72
H(6)	6187	15	6445	67
H(7)	5262	380	7325	54
H(9)	4854	2971	8410	59
H(10)	6121	3220	9186	74
H(11)	6694	1445	9794	79
H(12)	6001	-575	9626	84
H(13)	4712	-841	8869	65
H(15)	2977	895	9303	51
H(16)	1847	1989	9866	62
H(17)	935	3613	9346	67
H(18)	1147	4140	8258	68
H(19)	2259	3028	7686	54
H(21)	702	-103	9307	46
H(22)	701	-1082	10326	55
H(23)	1456	-3069	10524	56
H(24)	2256	-4040.0002	9693	50
H(25)	2294	-3052	8672	43
H(27)	590	857	7546	52
H(28)	-36	2172	6700	63
H(29)	602	2120	5680	56
H(30)	1897	814	5520	56
H(31)	2539	-497	6371	47
H(33)	612	-2546	7064	43
H(34)	458	-4610	6603	49
H(35)	1779	-5924.9995	6527	49
H(36)	3251	-5193	6941	56
H(37)	3407	-3140	7419	45

V-4- Bis(iminophosphoranyl)méthanure V-5c

Table 1. Crystal data for **V-5c**

Compound <b>V-5c</b>	
Molecular formula	C <sub>41</sub> H <sub>41</sub> LiN <sub>2</sub> O <sub>P</sub> <sub>2</sub>
Molecular weight	646.64
Crystal habit	colorless plate
Crystal dimensions (mm)	0.20x0.20x0.10
Crystal system	monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	15.7990(10)
b (Å)	10.9450(10)
c (Å)	20.5520(10)
α (°)	90.00

β (°)	98.3490(10)
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	3516.2(4)
Z	4
d (g-cm <sup>-3</sup> )	1.222
F (000)	1368
μ (cm <sup>-1</sup> )	0.158
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9690 min, 0.9843 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-22 22 ; -15 13 ; -28 28
Reflections measured	16600
Unique data	10259
Rint	0.0297
Reflections used	6982
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	430
Reflections / parameter	16
wR2	0.1341
R1	0.0463
Weights a, b	0.0639 ; 0.2055
GoF	1.057
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.934(0.053) / -0.427(0.053)

Table 2. Atomic Coordinates ( $A \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for **V-5c**

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	7837(1)	1060(1)	3473(1)	22(1)
P(2)	7109(1)	2029(1)	2107(1)	22(1)
O(1)	9385(1)	-508(1)	2136(1)	45(1)
N(1)	8147(1)	-236(1)	3230(1)	25(1)
N(2)	7259(1)	771(1)	1747(1)	26(1)
C(1)	7795(1)	2092(2)	2838(1)	24(1)
C(2)	8587(1)	1744(1)	4125(1)	24(1)
C(3)	9346(1)	1130(2)	4342(1)	28(1)
C(4)	9951(1)	1636(2)	4824(1)	35(1)
C(5)	9801(1)	2750(2)	5101(1)	39(1)
C(6)	9055(1)	3374(2)	4883(1)	39(1)
C(7)	8453(1)	2884(2)	4396(1)	32(1)
C(8)	6829(1)	862(1)	3794(1)	23(1)
C(9)	6635(1)	1370(2)	4375(1)	31(1)
C(10)	5835(1)	1192(2)	4562(1)	38(1)
C(11)	5227(1)	496(2)	4181(1)	35(1)
C(12)	5418(1)	-35(2)	3609(1)	33(1)
C(13)	6214(1)	147(2)	3417(1)	27(1)
C(14)	5993(1)	2223(2)	2227(1)	26(1)
C(15)	5804(1)	2926(2)	2753(1)	29(1)
C(16)	4967(1)	3028(2)	2881(1)	35(1)
C(17)	4313(1)	2435(2)	2488(1)	37(1)
C(18)	4490(1)	1741(2)	1964(1)	39(1)
C(19)	5326(1)	1628(2)	1834(1)	32(1)
C(20)	7370(1)	3389(2)	1663(1)	25(1)
C(21)	7003(1)	4523(2)	1736(1)	33(1)
C(22)	7241(1)	5531(2)	1396(1)	41(1)
C(23)	7843(1)	5410(2)	975(1)	42(1)
C(24)	8216(1)	4289(2)	901(1)	41(1)
C(25)	7984(1)	3285(2)	1242(1)	33(1)
C(26)	8055(1)	-1368(1)	3530(1)	25(1)
C(27)	8114(1)	-2422(2)	3156(1)	34(1)
C(28)	8011(1)	-3574(2)	3407(1)	42(1)
C(29)	7844(1)	-3717(2)	4045(1)	41(1)
C(30)	7795(1)	-2695(2)	4425(1)	34(1)
C(31)	7906(1)	-1537(2)	4183(1)	29(1)
C(32)	6825(1)	304(2)	1153(1)	25(1)
C(33)	6577(1)	996(2)	585(1)	33(1)
C(34)	6181(1)	448(2)	8(1)	38(1)
C(35)	6022(1)	-783(2)	-19(1)	41(1)
C(36)	6259(1)	-1480(2)	538(1)	39(1)
C(37)	6660(1)	-947(2)	1112(1)	32(1)
C(38)	10080(1)	-257(2)	2658(1)	57(1)
C(39)	10243(2)	1098(2)	2719(1)	70(1)
C(40)	9648(1)	-667(2)	1509(1)	44(1)
C(41)	8882(1)	-1049(2)	1044(1)	50(1)
Li(1)	8285(2)	120(3)	2317(1)	32(1)

U(eq) is defined as  $1/3$  the trace of the  $U_{ij}$  tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **V-5c**

P(1)-N(1)	1.603(1)	P(1)-C(1)	1.720(2)
P(1)-C(2)	1.816(2)	P(1)-C(8)	1.822(2)
P(1)-Li(1)	2.774(3)	P(2)-N(2)	1.597(1)
P(2)-C(1)	1.722(2)	P(2)-C(20)	1.824(2)
P(2)-C(14)	1.828(2)	P(2)-Li(1)	2.788(3)
O(1)-C(40)	1.423(2)	O(1)-C(38)	1.446(2)
O(1)-Li(1)	1.954(3)	N(1)-C(26)	1.401(2)
N(1)-Li(1)	1.961(3)	N(2)-C(32)	1.406(2)
N(2)-Li(1)	1.989(3)	C(1)-Li(1)	2.578(3)
C(1)-H(1)	0.89(2)	C(2)-C(3)	1.390(2)
C(2)-C(7)	1.395(2)	C(3)-C(4)	1.389(2)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.380(3)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.379(3)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.385(2)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.392(2)	C(8)-C(13)	1.392(2)
C(9)-C(10)	1.386(2)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.377(2)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.382(2)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.385(2)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(19)	1.393(2)
C(14)-C(15)	1.394(2)	C(15)-C(16)	1.390(2)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.378(3)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.380(2)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.390(2)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.388(2)	C(20)-C(25)	1.395(2)
C(21)-C(22)	1.387(2)	C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.381(3)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.379(3)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.381(2)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-H(25)	0.9500	C(26)-C(27)	1.397(2)
C(26)-C(31)	1.408(2)	C(27)-C(28)	1.381(2)
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(29)	1.382(3)
C(28)-H(28)	0.9500	C(29)-C(30)	1.373(3)
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.383(2)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-H(31)	0.9500
C(32)-C(33)	1.394(2)	C(32)-C(33)	1.398(2)
C(33)-C(34)	1.393(2)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.371(3)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.380(3)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.386(2)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-H(37)	0.9500	C(38)-C(39)	1.507(3)
C(38)-H(38A)	0.9900	C(38)-H(38B)	0.9900
C(39)-H(39A)	0.9800	C(39)-H(39B)	0.9800
C(39)-H(39C)	0.9800	C(40)-C(41)	1.489(3)
C(40)-H(40A)	0.9900	C(40)-H(40B)	0.9900
C(41)-H(41A)	0.9800	C(41)-H(41B)	0.9800
C(41)-H(41C)	0.9800		
N(1)-P(1)-C(1)	108.91(7)	N(1)-P(1)-C(2)	113.48(7)
C(1)-P(1)-C(2)	103.81(7)	N(1)-P(1)-C(8)	109.26(7)
C(1)-P(1)-C(8)	114.37(7)	C(2)-P(1)-C(8)	107.04(7)

N(1)-P(1)-Li(1)	C(1)-P(1)-Li(1)	65.14(8)	C(29)-C(30)-H(30)	119.3	C(31)-C(30)-H(30)	119.3
C(2)-P(1)-Li(1)	C(8)-P(1)-Li(1)	124.37(8)	C(30)-C(31)-C(26)	120.8(2)	C(30)-C(31)-H(31)	119.6
N(2)-P(2)-C(1)	N(2)-P(2)-C(20)	108.75(7)	C(26)-C(31)-H(31)	119.6	C(37)-C(32)-C(33)	117.0(2)
C(1)-P(2)-C(20)	N(2)-P(2)-C(14)	104.13(7)	C(37)-C(32)-N(2)	118.2(1)	C(33)-C(32)-N(2)	124.7(2)
C(1)-P(2)-C(14)	C(20)-P(2)-C(14)	112.05(7)	C(34)-C(33)-C(32)	120.9(2)	C(34)-C(33)-H(33)	119.5
N(2)-P(2)-Li(1)	C(1)-P(2)-Li(1)	44.36(7)	C(32)-C(33)-H(33)	119.5	C(35)-C(34)-C(33)	121.0(2)
C(14)-P(2)-Li(1)	C(14)-P(2)-Li(1)	119.63(8)	C(35)-C(34)-H(34)	119.5	C(33)-C(34)-H(34)	119.5
C(40)-O(1)-C(38)	C(40)-O(1)-Li(1)	113.9(1)	C(34)-C(35)-C(36)	118.9(2)	C(34)-C(35)-H(35)	120.5
C(38)-O(1)-Li(1)	C(26)-N(1)-P(1)	113.2(1)	C(36)-C(35)-H(35)	120.5	C(35)-C(36)-C(37)	120.6(2)
C(26)-N(1)-Li(1)	P(1)-N(1)-Li(1)	129.0(1)	C(35)-C(36)-H(36)	119.7	C(37)-C(36)-H(36)	119.7
C(32)-N(2)-P(2)	C(32)-N(2)-Li(1)	128.9(1)	C(36)-C(37)-C(32)	121.5(2)	C(36)-C(37)-H(37)	119.2
P(2)-N(2)-Li(1)	P(1)-C(1)-P(2)	101.5(1)	C(32)-C(37)-H(37)	119.2	O(1)-C(38)-C(39)	110.5(2)
P(1)-C(1)-Li(1)	P(2)-C(1)-Li(1)	77.59(8)	O(1)-C(38)-H(38A)	109.5	C(39)-C(38)-H(38A)	109.5
P(1)-C(1)-H(1)	P(2)-C(1)-H(1)	115(1)	O(1)-C(38)-H(38B)	109.5	C(39)-C(38)-H(38B)	109.5
Li(1)-C(1)-H(1)	C(3)-C(2)-C(7)	130(1)	H(38A)-C(38)-H(38B)	108.1	C(38)-C(39)-H(39A)	109.5
C(3)-C(2)-P(1)	C(7)-C(2)-P(1)	118.5(1)	C(38)-C(39)-H(39B)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	C(4)-C(3)-H(3)	120.6(2)	C(38)-C(39)-H(39C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.7	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5	O(1)-C(40)-C(41)	107.4(2)
C(5)-C(4)-H(4)	C(3)-C(4)-H(4)	119.8	O(1)-C(40)-H(40A)	110.2	C(41)-C(40)-H(40A)	110.2
C(6)-C(5)-C(4)	C(6)-C(5)-H(5)	119.6(2)	O(1)-C(40)-H(40B)	110.2	C(41)-C(40)-H(40B)	110.2
C(4)-C(5)-H(5)	C(5)-C(6)-C(7)	120.2	H(40A)-C(40)-H(40B)	108.5	C(40)-C(41)-H(41A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	C(7)-C(6)-H(6)	119.8	C(40)-C(41)-H(41B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(6)-C(7)-C(2)	C(6)-C(7)-H(7)	120.4(2)	C(40)-C(41)-H(41C)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
C(2)-C(7)-H(7)	C(9)-C(8)-C(1)	119.8	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	O(1)-Li(1)-N(1)	109.7(1)
C(9)-C(8)-P(1)	C(13)-C(8)-P(1)	125.2(1)	O(1)-Li(1)-N(2)	133.3(1)	N(1)-Li(1)-N(2)	116.1(1)
C(10)-C(9)-C(8)	C(10)-C(9)-H(9)	120.3(2)	O(1)-Li(1)-C(1)	134.6(2)	N(1)-Li(1)-C(1)	71.7(1)
C(8)-C(9)-H(9)	C(11)-C(10)-C(9)	119.9	N(2)-Li(1)-C(1)	71.1(1)	O(1)-Li(1)-P(1)	129.6(1)
C(11)-C(10)-H(10)	C(9)-C(10)-H(10)	119.7	N(1)-Li(1)-P(1)	34.45(6)	N(2)-Li(1)-P(1)	94.8(1)
C(10)-C(11)-C(12)	C(10)-C(11)-H(11)	119.7(2)	C(1)-Li(1)-P(1)	37.27(5)	O(1)-Li(1)-P(2)	145.7(1)
C(12)-C(11)-H(11)	C(11)-C(12)-C(13)	120.2	N(1)-Li(1)-P(2)	97.6(1)	N(2)-Li(1)-P(2)	34.15(6)
C(11)-C(12)-H(12)	C(13)-C(12)-H(12)	120.0	C(1)-Li(1)-P(2)	37.17(5)	P(1)-Li(1)-P(2)	66.88(6)
C(12)-C(13)-C(8)	C(12)-C(13)-H(13)	120.8(1)				
C(8)-C(13)-H(13)	C(19)-C(14)-C(15)	119.6				
C(19)-C(14)-P(2)	C(15)-C(14)-P(2)	122.1(1)				
C(16)-C(15)-C(14)	C(16)-C(15)-H(15)	120.5(2)				
C(14)-C(15)-H(15)	C(17)-C(16)-C(15)	119.7				
C(17)-C(16)-H(16)	C(15)-C(16)-H(16)	119.9				
C(16)-C(17)-C(18)	C(16)-C(17)-H(17)	119.8(2)				
C(18)-C(17)-H(17)	C(17)-C(18)-C(19)	120.1				
C(17)-C(18)-H(18)	C(19)-C(18)-H(18)	119.8				
C(18)-C(19)-C(14)	C(18)-C(19)-H(19)	120.4(2)				
C(14)-C(19)-H(19)	C(21)-C(20)-C(25)	119.8				
C(21)-C(20)-P(2)	C(25)-C(20)-P(2)	123.2(1)				
C(22)-C(21)-C(20)	C(22)-C(21)-H(21)	120.6(2)				
C(20)-C(21)-H(21)	C(23)-C(22)-C(21)	119.7				
C(23)-C(22)-H(22)	C(21)-C(22)-H(22)	119.9				
C(24)-C(23)-C(22)	C(24)-C(23)-H(23)	119.9(2)				
C(22)-C(23)-H(23)	C(25)-C(24)-C(25)	120.1				
C(23)-C(24)-H(24)	C(24)-C(25)-H(25)	119.9				
C(24)-C(25)-C(20)	C(27)-C(26)-N(1)	120.6(2)				
C(20)-C(25)-H(25)	N(1)-C(26)-C(31)	119.7				
C(27)-C(26)-C(31)	C(28)-C(27)-H(27)	116.7(2)				
C(28)-C(27)-C(26)	C(26)-C(27)-H(27)	121.8(2)				
C(26)-C(27)-H(27)	C(29)-C(28)-H(28)	119.1				
C(30)-C(29)-C(28)	C(30)-C(29)-H(29)	119.8				
C(28)-C(29)-H(29)	C(29)-C(30)-C(31)	118.8(2)				
		120.6				

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **V-5c**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P (1)	22 (1)	22 (1)	20 (1)	1 (1)	2 (1)	1 (1)
P (2)	23 (1)	23 (1)	21 (1)	3 (1)	3 (1)	2 (1)
O (1)	34 (1)	65 (1)	37 (1)	-7 (1)	8 (1)	5 (1)
N (1)	27 (1)	24 (1)	24 (1)	1 (1)	4 (1)	3 (1)
N (2)	29 (1)	25 (1)	23 (1)	0 (1)	2 (1)	3 (1)
C (1)	25 (1)	22 (1)	24 (1)	1 (1)	3 (1)	-1 (1)
C (2)	24 (1)	26 (1)	22 (1)	2 (1)	4 (1)	-3 (1)
C (3)	28 (1)	31 (1)	25 (1)	4 (1)	4 (1)	1 (1)
C (4)	28 (1)	45 (1)	31 (1)	6 (1)	-3 (1)	-3 (1)
C (5)	36 (1)	47 (1)	30 (1)	-2 (1)	-1 (1)	-14 (1)
C (6)	43 (1)	35 (1)	39 (1)	-10 (1)	3 (1)	-7 (1)
C (7)	32 (1)	28 (1)	35 (1)	-2 (1)	1 (1)	-1 (1)
C (8)	24 (1)	22 (1)	22 (1)	2 (1)	3 (1)	0 (1)
C (9)	30 (1)	35 (1)	27 (1)	-6 (1)	6 (1)	-5 (1)
C (10)	38 (1)	44 (1)	33 (1)	-9 (1)	13 (1)	-5 (1)
C (11)	29 (1)	40 (1)	39 (1)	-1 (1)	11 (1)	-5 (1)
C (12)	30 (1)	34 (1)	36 (1)	-2 (1)	4 (1)	-6 (1)
C (13)	29 (1)	28 (1)	25 (1)	-2 (1)	4 (1)	-3 (1)
C (14)	25 (1)	29 (1)	24 (1)	6 (1)	5 (1)	4 (1)
C (15)	29 (1)	30 (1)	29 (1)	3 (1)	6 (1)	4 (1)
C (16)	36 (1)	37 (1)	33 (1)	3 (1)	13 (1)	9 (1)
C (17)	27 (1)	46 (1)	40 (1)	9 (1)	11 (1)	5 (1)
C (18)	26 (1)	48 (1)	41 (1)	0 (1)	3 (1)	-3 (1)
C (19)	27 (1)	40 (1)	30 (1)	-2 (1)	3 (1)	1 (1)
C (20)	25 (1)	27 (1)	22 (1)	3 (1)	1 (1)	0 (1)
C (21)	34 (1)	29 (1)	34 (1)	5 (1)	6 (1)	4 (1)
C (22)	54 (1)	26 (1)	42 (1)	5 (1)	6 (1)	3 (1)
C (23)	60 (1)	34 (1)	32 (1)	8 (1)	7 (1)	-12 (1)
C (24)	51 (1)	41 (1)	34 (1)	1 (1)	18 (1)	-9 (1)
C (25)	39 (1)	31 (1)	30 (1)	1 (1)	11 (1)	1 (1)
C (26)	21 (1)	24 (1)	29 (1)	2 (1)	2 (1)	3 (1)
C (27)	37 (1)	28 (1)	37 (1)	-1 (1)	7 (1)	5 (1)
C (28)	45 (1)	26 (1)	55 (1)	-4 (1)	8 (1)	4 (1)
C (29)	39 (1)	25 (1)	56 (1)	10 (1)	5 (1)	0 (1)
C (30)	32 (1)	33 (1)	36 (1)	10 (1)	3 (1)	0 (1)
C (31)	30 (1)	27 (1)	27 (1)	2 (1)	0 (1)	1 (1)
C (32)	24 (1)	27 (1)	25 (1)	-2 (1)	5 (1)	2 (1)
C (33)	40 (1)	32 (1)	27 (1)	1 (1)	1 (1)	0 (1)
C (34)	41 (1)	48 (1)	24 (1)	0 (1)	-1 (1)	4 (1)
C (35)	36 (1)	52 (1)	32 (1)	-13 (1)	-2 (1)	0 (1)
C (36)	40 (1)	32 (1)	44 (1)	-8 (1)	4 (1)	-3 (1)
C (37)	34 (1)	30 (1)	31 (1)	1 (1)	5 (1)	1 (1)
C (38)	41 (1)	83 (2)	45 (1)	-3 (1)	1 (1)	12 (1)
C (39)	54 (1)	88 (2)	68 (2)	-15 (1)	13 (1)	-25 (1)
C (40)	39 (1)	59 (1)	38 (1)	-1 (1)	16 (1)	4 (1)
C (41)	52 (1)	58 (1)	42 (1)	-10 (1)	12 (1)	5 (1)
Li (1)	30 (2)	39 (2)	27 (1)	2 (1)	6 (1)	6 (1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi \mathbf{h}^T \mathbf{a}^* \mathbf{a}^* \mathbf{2U}(\mathbf{11}) + \dots + 2\mathbf{hka}^* \mathbf{b}^* \mathbf{U}(\mathbf{12})]$$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **V-5c**

atom	x	y	z	U (eq)
H (1)	8080 (10)	2790 (20)	2938 (8)	28
H (3)	9451	358	4159	34
H (4)	10470	1213	4965	42
H (5)	10209	3085	5439	46
H (6)	8954	4146	5069	47
H (7)	7945	3327	4246	38
H (9)	7052	1842	4645	37
H (10)	5705	1553	4955	45
H (11)	4680	380	4310	43
H (12)	5004	-525	3348	40
H (13)	6341	-221	3024	33
H (15)	6251	3338	3026	35
H (16)	4845	3509	3240	41
H (17)	3741	2504	2578	44
H (18)	4039	1338	1691	46
H (19)	5442	1142	1474	39
H (21)	6585	4610	2022	39
H (22)	6990	6305	1452	49
H (23)	8000	6098	737	51
H (24)	8634	4207	614	49
H (25)	8246	2516	1190	39
H (27)	8228	-2345	2716	40
H (28)	8054	-4273	3140	50
H (29)	7766	-4508	4217	49
H (30)	7681	-2786	4864	41
H (31)	7882	-847.0001	4460	34
H (33)	6681	1851	593	40
H (34)	6019	935	-372	46
H (35)	5753	-1151	-414	49
H (36)	6145	-2332	526	46
H (37)	6828	-1446	1487	38
H (38A)	10605	-675.9999	2564	68
H (38B)	9937	-578	3079	68
H (39A)	10274	1442	2283	105
H (39B)	10785	1243	3007	105
H (39C)	9776	1489	2907	105
H (40A)	10099	-1301	1531	53
H (40B)	9881	107	1360	53
H (41A)	8631	-1780	1214	75
H (41B)	9051	-1232	614	75
H (41C)	8460	-387	996	75

**V-5-Bis(iminophosphoranyl)méthane diure chiral V-6b**

Table 1. Crystal data for **V-6b**

Compound **V-6b**  
Molecular formula  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}_4\text{N}_4\text{P}_4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Molecular weight 1207.17  
Crystal habit colorless block  
Crystal dimensions(mm) 0.22x0.18x0.18  
Crystal system monoclinic  
Space group P2<sub>1</sub>  
a (Å) 18.3440(10)  
b (Å) 16.7080(10)  
c (Å) 25.5700(10)  
α (°) 90.00  
β (°) 106.4060(10)  
γ (°) 90.00  
V (Å<sup>3</sup>) 7517.9 (7)  
Z 4  
d (g·cm<sup>-3</sup>) 1.067  
F (000) 2584  
μ (cm<sup>-1</sup>) 0.142  
Absorption corrections multi-scan ; 0.9694 min, 0.9749 max  
Diffractometer KappaCCD  
X-ray source MoKα  
λ (Å) 0.71069  
Monochromator graphite  
T (K) 150.0(1)  
Scan mode phi and omega scans  
Maximum θ 27.45  
HKL ranges -23 23 ; -20 21 ; -33 33  
Reflections measured 29363  
Unique data 29363  
Rint 0.0000  
Reflections used 24710  
Criterion I > 2σ(I)  
Refinement type Fsqd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 1553  
Reflections / parameter 15  
wR2 0.1020  
R1 0.0393  
Flack's parameter -0.04(3)  
Weights a, b 0.0598 ; 0.0000  
GoF 0.998  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.238(0.040) / -0.242(0.040)

Note: A second ether molecule was accounted for using the Platon SQUEEZE function.

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **V-6b**

atom	x	y	z	U (eq)
P (1)	8957 (1)	3586 (1)	4991 (1)	25 (1)
P (2)	7940 (1)	4553 (1)	5546 (1)	27 (1)
P (3)	7038 (1)	1591 (1)	5424 (1)	27 (1)
P (4)	6226 (1)	2411 (1)	4334 (1)	25 (1)
N (1)	8761 (1)	2702 (1)	4712 (1)	26 (1)
N (2)	7112 (1)	4268 (1)	5595 (1)	28 (1)
N (3)	7795 (1)	1923 (1)	5872 (1)	30 (1)
N (4)	6503 (1)	3222 (1)	4090 (1)	26 (1)
C (1)	8196 (1)	3774 (1)	5218 (1)	27 (1)
C (2)	9306 (1)	2299 (1)	4474 (1)	28 (1)
C (3)	9335 (1)	1412 (1)	4621 (1)	39 (1)
C (4)	9132 (1)	2431 (2)	3849 (1)	35 (1)
C (5)	9817 (2)	2212 (2)	3649 (1)	60 (1)
C (6)	8431 (1)	1984 (2)	3519 (1)	45 (1)
C (7)	9874 (1)	3567 (1)	5515 (1)	30 (1)
C (8)	10267 (1)	4267 (2)	5704 (1)	39 (1)
C (9)	10926 (1)	4248 (2)	6138 (1)	54 (1)
C (10)	11194 (2)	3531 (2)	6386 (1)	63 (1)
C (11)	10814 (2)	2843 (2)	6198 (1)	63 (1)
C (12)	10156 (1)	2851 (2)	5766 (1)	43 (1)
C (13)	9147 (1)	4295 (1)	4502 (1)	29 (1)
C (14)	9845 (1)	4323 (1)	4381 (1)	35 (1)
C (15)	9949 (1)	4816 (2)	3977 (1)	45 (1)
C (16)	9365 (1)	5294 (2)	3681 (1)	48 (1)
C (17)	8668 (1)	5272 (2)	3791 (1)	45 (1)
C (18)	8564 (1)	4779 (1)	4199 (1)	34 (1)
C (19)	7860 (1)	5509 (1)	5183 (1)	32 (1)
C (20)	8486 (1)	6007 (1)	5223 (1)	40 (1)
C (21)	8441 (2)	6658 (2)	4888 (1)	49 (1)
C (22)	7767 (2)	6834 (2)	4499 (1)	53 (1)
C (23)	7135 (1)	6352 (2)	4455 (1)	49 (1)
C (24)	7184 (1)	5701 (1)	4793 (1)	38 (1)
C (25)	8594 (1)	4803 (1)	6216 (1)	35 (1)
C (26)	8576 (1)	5545 (2)	6465 (1)	48 (1)
C (27)	9069 (2)	5696 (2)	6984 (1)	66 (1)
C (28)	9567 (2)	5105 (2)	7255 (1)	67 (1)
C (29)	9576 (2)	4381 (2)	7013 (1)	61 (1)
C (30)	9098 (1)	4232 (2)	6493 (1)	47 (1)
C (31)	6628 (1)	4796 (1)	5820 (1)	31 (1)
C (32)	5810 (1)	4709 (2)	5469 (1)	37 (1)
C (33)	6714 (1)	4639 (2)	6428 (1)	39 (1)
C (34)	6384 (2)	3840 (2)	6535 (1)	59 (1)
C (35)	6376 (2)	5329 (2)	6678 (1)	65 (1)
C (36)	6882 (1)	2310 (1)	4943 (1)	27 (1)
C (37)	8138 (1)	1487 (2)	6386 (1)	39 (1)
C (38)	9000 (1)	1521 (2)	6502 (1)	52 (1)
C (39)	7870 (2)	1805 (2)	6864 (1)	53 (1)
C (40)	8144 (2)	2646 (2)	7034 (1)	62 (1)
C (41)	8087 (3)	1240 (2)	7349 (1)	94 (1)
C (42)	6285 (1)	1393 (1)	5753 (1)	34 (1)



C (43)	5763 (1)	1987 (2)	5763 (1)	42 (1)	C (88)	7515 (1)	4573 (2)	-1366 (1)	46 (1)
C (44)	5229 (2)	1881 (2)	6046 (1)	57 (1)	C (89)	9474 (1)	6615 (1)	-464 (1)	31 (1)
C (45)	5221 (2)	1171 (2)	6325 (1)	65 (1)	C (90)	9478 (1)	7325 (1)	-749 (1)	36 (1)
C (46)	5729 (2)	587 (2)	6321 (1)	57 (1)	C (91)	9757 (1)	7348 (2)	-1202 (1)	47 (1)
C (47)	6264 (1)	688 (2)	6034 (1)	45 (1)	C (92)	10029 (1)	6664 (2)	-1374 (1)	52 (1)
C (48)	6137 (1)	1593 (1)	3842 (1)	27 (1)	C (93)	10047 (1)	5961 (2)	-1097 (1)	48 (1)
C (49)	6776 (1)	1152 (1)	3846 (1)	32 (1)	C (94)	9771 (1)	5934 (2)	-645 (1)	40 (1)
C (50)	6761 (1)	599 (2)	3435 (1)	40 (1)	C (95)	9636 (1)	5884 (1)	561 (1)	33 (1)
C (51)	6102 (1)	485 (2)	3022 (1)	48 (1)	C (96)	9336 (1)	5374 (1)	875 (1)	38 (1)
C (52)	5454 (1)	915 (2)	3014 (1)	42 (1)	C (97)	9799 (2)	4898 (2)	1279 (1)	51 (1)
C (53)	5469 (1)	1471 (1)	3420 (1)	35 (1)	C (98)	10580 (2)	4919 (2)	1370 (1)	57 (1)
C (54)	5254 (1)	2514 (1)	4384 (1)	31 (1)	C (99)	10893 (2)	5417 (2)	1058 (1)	54 (1)
C (55)	4849 (1)	1858 (2)	4481 (1)	38 (1)	C (100)	10429 (1)	5892 (2)	657 (1)	41 (1)
C (56)	4166 (1)	1955 (2)	4609 (1)	46 (1)	C (101)	9725 (1)	7881 (1)	587 (1)	33 (1)
C (57)	3882 (1)	2713 (2)	4640 (1)	50 (1)	C (102)	9603 (1)	8763 (1)	446 (1)	42 (1)
C (58)	4267 (1)	3371 (2)	4529 (1)	47 (1)	C (103)	10065 (1)	7744 (2)	1209 (1)	46 (1)
C (59)	4950 (1)	3275 (1)	4403 (1)	36 (1)	C (104)	9618 (2)	8164 (2)	1553 (1)	63 (1)
C (60)	7182 (1)	601 (1)	5171 (1)	32 (1)	C (105)	10903 (2)	7998 (2)	1396 (1)	82 (1)
C (61)	7911 (1)	353 (1)	5176 (1)	37 (1)	C (106)	6959 (1)	7773 (1)	192 (1)	29 (1)
C (62)	8015 (2)	-343 (2)	4909 (1)	50 (1)	C (107)	6984 (1)	8635 (2)	-1266 (1)	33 (1)
C (63)	7398 (2)	-808 (2)	4638 (1)	54 (1)	C (108)	7752 (1)	8633 (2)	-1389 (1)	43 (1)
C (64)	6677 (2)	-578 (2)	4640 (1)	48 (1)	C (109)	6339 (1)	8326 (2)	-1753 (1)	41 (1)
C (65)	6570 (1)	117 (1)	4902 (1)	37 (1)	C (110)	6158 (2)	8945 (2)	-2218 (1)	68 (1)
C (66)	6081 (1)	3512 (1)	3543 (1)	30 (1)	C (111)	6496 (2)	7509 (2)	-1956 (1)	56 (1)
C (67)	6015 (1)	4419 (2)	3562 (1)	42 (1)	C (112)	5645 (1)	8609 (1)	-594 (1)	30 (1)
C (68)	6441 (1)	3228 (2)	3097 (1)	36 (1)	C (113)	5144 (1)	8005 (2)	-554 (1)	36 (1)
C (69)	7179 (1)	3670 (2)	3114 (1)	49 (1)	C (114)	4375 (1)	8076 (2)	-810 (1)	44 (1)
C (70)	5879 (2)	2956 (2)	5233 (1)	58 (1)	C (115)	4096 (1)	8743 (2)	-1116 (1)	47 (1)
Li (1)	7628 (2)	2377 (2)	4407 (2)	37 (1)	C (116)	4586 (1)	9352 (2)	-1160 (1)	43 (1)
Li (2)	8228 (2)	3713 (2)	5284 (1)	34 (1)	C (117)	5352 (1)	9289 (1)	-902 (1)	35 (1)
Li (3)	7438 (2)	3087 (2)	5714 (1)	37 (1)	C (118)	6969 (1)	9490 (1)	-67 (1)	31 (1)
Li (4)	6861 (2)	3713 (2)	4853 (1)	32 (1)	C (119)	6556 (1)	9944 (2)	202 (1)	41 (1)
P (5)	7581 (1)	5553 (1)	-447 (1)	26 (1)	C (120)	6826 (2)	10684 (2)	433 (1)	52 (1)
P (6)	9010 (1)	6569 (1)	82 (1)	27 (1)	C (121)	7517 (2)	10966 (2)	401 (1)	60 (1)
P (7)	6671 (1)	8471 (1)	-296 (1)	27 (1)	C (122)	7937 (2)	10516 (2)	130 (1)	54 (1)
P (8)	6821 (1)	7635 (1)	809 (1)	28 (1)	C (123)	7664 (1)	9783 (2)	-99 (1)	41 (1)
N (5)	6711 (1)	5802 (1)	-481 (1)	28 (1)	C (124)	5830 (1)	7486 (1)	791 (1)	33 (1)
N (6)	9012 (1)	7450 (1)	361 (1)	30 (1)	C (125)	5517 (1)	6715 (1)	710 (1)	38 (1)
N (7)	7062 (1)	8170 (1)	-758 (1)	29 (1)	C (126)	4744 (1)	6585 (2)	589 (1)	47 (1)
N (8)	7314 (1)	6831 (1)	1026 (1)	29 (1)	C (127)	4257 (2)	7236 (2)	555 (1)	52 (1)
C (71)	8081 (1)	6339 (1)	-119 (1)	28 (1)	C (128)	4553 (1)	7993 (2)	650 (1)	50 (1)
C (72)	6076 (1)	5260 (1)	-744 (1)	29 (1)	C (129)	5330 (1)	8125 (2)	761 (1)	40 (1)
C (73)	5512 (1)	5245 (2)	-408 (1)	40 (1)	C (130)	7117 (1)	8446 (1)	1309 (1)	35 (1)
C (74)	5696 (1)	5475 (1)	-1345 (1)	35 (1)	C (131)	6852 (1)	8500 (2)	1769 (1)	43 (1)
C (75)	5222 (1)	6237 (2)	-1412 (1)	48 (1)	C (132)	7172 (2)	9058 (2)	2180 (1)	56 (1)
C (76)	5223 (2)	4776 (2)	-1646 (1)	54 (1)	C (133)	7747 (2)	9545 (2)	2140 (1)	62 (1)
C (77)	7830 (1)	4588 (1)	-101 (1)	29 (1)	C (134)	8016 (2)	9505 (2)	1678 (1)	58 (1)
C (78)	8469 (1)	4167 (1)	-143 (1)	37 (1)	C (135)	7697 (1)	8959 (2)	1270 (1)	42 (1)
C (79)	8706 (1)	3204 (2)	159 (1)	44 (1)	C (136)	7323 (1)	6477 (2)	1559 (1)	39 (1)
C (80)	8321 (1)	3480 (1)	512 (1)	46 (1)	C (137)	7289 (2)	5568 (2)	1498 (1)	44 (1)
C (81)	7686 (1)	3616 (2)	562 (1)	46 (1)	C (138)	8005 (2)	6750 (2)	2025 (1)	62 (1)
C (82)	7448 (1)	4299 (1)	254 (1)	38 (1)	C (139)	7833 (2)	6575 (3)	2579 (1)	97 (1)
C (83)	7695 (1)	5328 (1)	-1121 (1)	34 (1)	C (140)	8753 (2)	6392 (2)	1999 (1)	79 (1)
C (84)	7951 (1)	5921 (2)	-1405 (1)	48 (1)	Li (5)	7997 (2)	7745 (2)	-184 (1)	37 (1)
C (85)	8040 (2)	5760 (2)	-1916 (1)	68 (1)	Li (6)	8152 (2)	7136 (2)	686 (1)	38 (1)
C (86)	7878 (2)	5007 (3)	-2137 (1)	73 (1)	Li (7)	7042 (2)	6365 (2)	256 (1)	36 (1)
C (87)	7602 (2)	4412 (2)	-1871 (1)	61 (1)	Li (8)	6881 (2)	6986 (2)	-617 (2)	36 (1)

O(1)	7938 (1)	2726 (1)	2072 (1)	74 (1)
C(141)	8787 (5)	3855 (4)	2391 (5)	90 (2)
C(14B)	8540 (20)	3780 (20)	2080 (20)	90 (2)
C(142)	8673 (2)	3041 (3)	2108 (1)	83 (1)
C(143)	7839 (3)	1936 (2)	1886 (1)	93 (1)
C(144)	7065 (2)	1658 (2)	1910 (2)	95 (1)

-----  
U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **V-6b**

P(1)-N(1)	1.634(2)	P(1)-C(1)	1.686(2)
P(1)-C(13)	1.827(2)	P(1)-C(7)	1.831(2)
P(1)-Li(2)	2.644(4)	P(1)-Li(1)	2.687(4)
P(2)-N(2)	1.631(2)	P(2)-C(1)	1.686(2)
P(2)-C(19)	1.833(2)	P(2)-C(25)	1.840(2)
P(2)-Li(4)	2.655(3)	P(2)-Li(3)	2.694(4)
P(3)-N(3)	1.628(2)	P(3)-C(36)	1.685(2)
P(3)-C(60)	1.823(2)	P(3)-C(42)	1.838(2)
P(3)-Li(3)	2.651(4)	P(3)-Li(2)	2.657(4)
P(4)-N(4)	1.632(2)	P(4)-C(36)	1.686(2)
P(4)-C(54)	1.832(2)	P(4)-C(48)	1.833(2)
P(4)-Li(4)	2.643(4)	P(4)-Li(1)	2.684(4)
N(1)-C(2)	1.472(2)	N(1)-Li(1)	2.048(4)
N(1)-Li(2)	2.049(4)	N(2)-C(31)	1.478(3)
N(2)-Li(4)	2.043(4)	N(2)-Li(3)	2.059(4)
N(3)-C(37)	1.477(3)	N(3)-Li(2)	2.035(4)
N(3)-Li(3)	2.056(4)	N(4)-C(66)	1.477(2)
N(4)-Li(1)	2.042(4)	N(4)-Li(4)	2.048(4)
C(1)-Li(2)	2.339(4)	C(1)-Li(4)	2.363(4)
C(1)-Li(3)	2.419(4)	C(1)-Li(1)	2.456(4)
C(2)-C(3)	1.527(3)	C(2)-C(4)	1.554(3)
C(2)-H(2)	1.0000	C(3)-H(3A)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9800	C(3)-H(3C)	0.9800
C(4)-C(6)	1.520(3)	C(4)-C(5)	1.529(3)
C(4)-H(4)	1.0000	C(5)-H(5A)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(5)-H(5C)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9800	C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800	C(7)-C(12)	1.386(3)
C(7)-C(8)	1.387(3)	C(8)-C(9)	1.391(3)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.379(4)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.359(4)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.389(3)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(18)	1.390(3)	C(13)-C(14)	1.400(3)
C(14)-C(15)	1.376(3)	C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.379(4)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.386(3)	C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.383(3)	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(24)	1.392(3)
C(19)-C(20)	1.397(3)	C(20)-C(21)	1.373(3)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.382(4)
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-C(23)	1.391(4)
C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)	1.374(3)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(30)	1.378(3)	C(25)-C(26)	1.399(3)
C(26)-C(27)	1.403(4)	C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(28)	1.390(5)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.360(5)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.393(3)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-C(32)	1.522(3)
C(31)-C(33)	1.541(3)	C(31)-H(31)	1.0000
C(32)-H(32A)	0.9800	C(32)-H(32B)	0.9800
C(32)-H(32C)	0.9800	C(33)-C(34)	1.521(4)
C(33)-C(35)	1.531(3)	C(33)-H(33)	1.0000

C (34) -H (34A)	0.9800	C (34) -H (34B)	0.9800	N (5) -C (72)	N (5) -Li (7)	1.479 (2)	N (5) -Li (7)	2.040 (4)
C (34) -H (34C)	0.9800	C (35) -H (35A)	0.9800	N (5) -Li (8)	N (6) -C (101)	2.049 (4)	N (6) -C (101)	1.463 (3)
C (35) -H (35B)	0.9800	C (35) -H (35C)	0.9800	N (6) -Li (5)	N (6) -Li (6)	2.046 (4)	N (6) -Li (6)	2.048 (4)
C (36) -Li (3)	2.341 (4)	C (36) -Li (4)	2.356 (4)	N (7) -C (107)	N (7) -Li (5)	1.485 (3)	N (7) -Li (5)	2.045 (4)
C (36) -Li (2)	2.377 (4)	C (36) -Li (1)	2.443 (4)	N (7) -Li (8)	N (8) -C (136)	2.054 (4)	N (8) -C (136)	1.479 (3)
C (37) -C (39)	1.526 (3)	C (37) -C (39)	1.535 (3)	N (8) -Li (6)	N (8) -Li (7)	2.034 (4)	N (8) -Li (7)	2.044 (4)
C (38) -H (38A)	0.9800	C (38) -H (38A)	0.9800	C (71) -Li (5)	C (71) -Li (7)	2.356 (4)	C (71) -Li (7)	2.362 (4)
C (38) -H (38B)	0.9800	C (38) -H (38C)	0.9800	C (71) -Li (6)	C (71) -Li (8)	2.424 (4)	C (71) -Li (8)	2.460 (4)
C (39) -C (41)	1.515 (4)	C (39) -C (41)	1.520 (4)	C (72) -Li (6)	C (72) -Li (8)	1.522 (3)	C (72) -Li (8)	1.538 (3)
C (39) -H (39)	1.0000	C (40) -H (40A)	0.9800	C (72) -H (72)	C (73) -H (73A)	1.0000	C (73) -H (73A)	0.9800
C (40) -H (40B)	0.9800	C (40) -H (40C)	0.9800	C (73) -H (73B)	C (73) -H (73C)	0.9800	C (73) -H (73C)	0.9800
C (41) -H (41A)	0.9800	C (41) -H (41B)	0.9800	C (74) -C (76)	C (74) -C (76)	1.526 (3)	C (74) -C (76)	1.526 (3)
C (41) -H (41C)	0.9800	C (42) -C (43)	1.386 (3)	C (75) -H (75A)	C (75) -H (75A)	1.0000	C (75) -H (75A)	0.9800
C (42) -C (47)	1.386 (3)	C (43) -C (44)	1.382 (3)	C (75) -H (75B)	C (75) -H (75C)	0.9800	C (75) -H (75C)	0.9800
C (43) -H (43)	0.9500	C (44) -C (45)	1.387 (4)	C (76) -H (76A)	C (76) -H (76B)	0.9800	C (76) -H (76B)	0.9800
C (44) -H (44)	0.9500	C (45) -C (46)	1.350 (4)	C (76) -H (76C)	C (77) -C (82)	0.9800	C (77) -C (82)	1.380 (3)
C (45) -H (45)	0.9500	C (46) -C (47)	1.392 (3)	C (77) -C (78)	C (78) -C (79)	1.399 (3)	C (78) -C (79)	1.383 (3)
C (46) -H (46)	0.9500	C (47) -H (47)	0.9500	C (78) -H (78)	C (79) -C (80)	0.9500	C (79) -C (80)	1.372 (3)
C (48) -C (49)	1.382 (3)	C (48) -C (53)	1.400 (3)	C (80) -H (80)	C (80) -C (81)	0.9500	C (80) -C (81)	1.389 (4)
C (49) -C (50)	1.392 (3)	C (49) -H (49)	0.9500	C (81) -H (81)	C (81) -C (82)	0.9500	C (81) -C (82)	1.385 (3)
C (50) -C (51)	1.377 (3)	C (50) -H (50)	0.9500	C (81) -H (81)	C (82) -H (82)	0.9500	C (82) -H (82)	0.9500
C (51) -C (52)	1.384 (3)	C (51) -H (51)	0.9500	C (83) -C (84)	C (83) -C (88)	1.386 (3)	C (83) -C (88)	1.405 (3)
C (52) -C (53)	1.388 (3)	C (52) -H (52)	0.9500	C (84) -C (85)	C (84) -H (84)	1.386 (4)	C (84) -H (84)	0.9500
C (53) -H (53)	0.9500	C (54) -C (55)	1.385 (3)	C (85) -C (86)	C (85) -H (85)	1.379 (5)	C (85) -H (85)	0.9500
C (54) -C (59)	1.394 (3)	C (55) -C (56)	1.391 (3)	C (86) -C (87)	C (86) -H (86)	1.380 (5)	C (86) -H (86)	0.9500
C (55) -H (55)	0.9500	C (56) -C (57)	1.380 (4)	C (87) -C (88)	C (87) -H (87)	1.372 (4)	C (87) -H (87)	0.9500
C (56) -H (56)	0.9500	C (57) -C (58)	1.379 (4)	C (88) -H (88)	C (88) -C (90)	0.9500	C (88) -C (90)	1.394 (3)
C (57) -H (57)	0.9500	C (58) -C (59)	1.390 (3)	C (89) -C (94)	C (90) -C (91)	1.397 (3)	C (90) -C (91)	1.393 (3)
C (58) -H (58)	0.9500	C (59) -H (59)	0.9500	C (90) -H (90)	C (91) -C (92)	0.9500	C (91) -C (92)	1.369 (4)
C (60) -C (65)	1.397 (3)	C (60) -C (65)	1.397 (3)	C (91) -H (91)	C (92) -C (93)	0.9500	C (92) -C (93)	1.366 (4)
C (61) -C (62)	1.388 (3)	C (61) -H (61)	0.9500	C (92) -H (92)	C (93) -C (94)	0.9500	C (93) -C (94)	1.387 (3)
C (62) -C (63)	1.385 (4)	C (62) -H (62)	0.9500	C (93) -H (93)	C (94) -H (94)	0.9500	C (94) -H (94)	0.9500
C (63) -C (64)	1.379 (4)	C (63) -H (63)	0.9500	C (95) -C (96)	C (95) -C (100)	1.387 (3)	C (95) -C (100)	1.405 (3)
C (64) -C (65)	1.382 (3)	C (64) -H (64)	0.9500	C (96) -C (97)	C (96) -H (96)	1.388 (3)	C (96) -H (96)	0.9500
C (65) -H (65)	0.9500	C (66) -C (67)	1.522 (3)	C (97) -C (98)	C (97) -H (97)	1.385 (4)	C (97) -H (97)	0.9500
C (66) -C (68)	1.545 (3)	C (66) -H (66)	1.0000	C (98) -C (99)	C (98) -H (98)	1.384 (4)	C (98) -H (98)	0.9500
C (67) -H (67A)	0.9800	C (67) -H (67B)	0.9800	C (99) -C (100)	C (99) -H (99)	1.383 (3)	C (99) -H (99)	0.9500
C (67) -H (67C)	0.9800	C (68) -C (70)	1.519 (3)	C (100) -H (100)	C (101) -C (102)	0.9500	C (101) -C (102)	1.518 (3)
C (68) -C (69)	1.530 (3)	C (68) -H (68)	1.0000	C (101) -C (103)	C (101) -H (101)	1.553 (3)	C (101) -H (101)	1.0000
C (69) -H (69A)	0.9800	C (69) -H (69B)	0.9800	C (102) -H (10A)	C (102) -H (10B)	0.9800	C (102) -H (10B)	0.9800
C (69) -H (69C)	0.9800	C (70) -H (70A)	0.9800	C (102) -H (10C)	C (103) -C (104)	0.9800	C (103) -C (104)	1.532 (4)
C (70) -H (70B)	0.9800	C (70) -H (70C)	0.9800	C (103) -C (105)	C (103) -H (103)	1.535 (4)	C (103) -H (103)	1.0000
Li (1) -Li (2)	2.403 (5)	Li (1) -Li (4)	2.405 (5)	C (106) -Li (7)	C (106) -Li (5)	2.359 (4)	C (106) -Li (5)	2.363 (4)
Li (1) -Li (3)	3.463 (5)	Li (2) -Li (3)	2.370 (5)	C (104) -H (10F)	C (105) -H (10G)	0.9800	C (105) -H (10G)	0.9800
Li (2) -Li (4)	3.305 (5)	Li (3) -Li (4)	2.396 (5)	C (105) -H (10H)	C (105) -H (10I)	0.9800	C (105) -H (10I)	0.9800
P (5) -N (5)	1.627 (2)	P (5) -C (71)	1.684 (2)	C (106) -Li (8)	C (106) -Li (6)	2.420 (4)	C (106) -Li (6)	2.441 (4)
P (5) -C (77)	1.833 (2)	P (5) -C (83)	1.834 (2)	C (107) -C (108)	C (107) -C (109)	1.528 (3)	C (107) -C (109)	1.545 (3)
P (5) -Li (7)	2.655 (3)	P (5) -Li (8)	2.694 (4)	C (107) -H (107)	C (108) -H (10J)	1.0000	C (108) -H (10J)	0.9800
P (6) -N (6)	1.624 (2)	P (6) -C (71)	1.679 (2)	C (108) -H (10K)	C (108) -H (10L)	0.9800	C (108) -H (10L)	0.9800
P (6) -C (95)	1.828 (2)	P (6) -C (89)	1.830 (2)	C (109) -C (111)	C (109) -C (110)	1.516 (4)	C (109) -C (110)	1.539 (4)
P (6) -Li (5)	2.657 (4)	P (6) -Li (6)	2.671 (4)	C (109) -H (109)	C (110) -H (11A)	1.0000	C (110) -H (11A)	0.9800
P (7) -N (7)	1.832 (2)	P (7) -C (106)	1.681 (2)	C (110) -H (11B)	C (110) -H (11C)	0.9800	C (110) -H (11C)	0.9800
P (7) -C (118)	2.659 (4)	P (7) -Li (8)	2.675 (4)	C (111) -H (11D)	C (111) -H (11E)	0.9800	C (111) -H (11E)	0.9800
P (8) -N (8)	1.628 (2)	P (8) -C (106)	1.685 (2)	C (111) -H (11F)	C (112) -C (113)	0.9800	C (112) -C (113)	1.388 (3)
P (8) -C (124)	1.822 (2)	P (8) -C (130)	1.835 (2)	C (112) -C (117)	C (113) -C (114)	1.399 (3)	C (113) -C (114)	1.383 (3)
P (8) -Li (7)	2.645 (4)	P (8) -Li (6)	2.682 (4)	C (113) -H (113)	C (114) -C (115)	0.9500	C (114) -C (115)	1.375 (4)

C(114)-H(114)	0.9500	C(115)-C(116)	1.384(4)	N(3)-P(3)-C(36)	101.9(1)	N(3)-P(3)-C(60)	112.2(1)
C(115)-H(115)	0.9500	C(116)-C(117)	1.378(3)	C(36)-P(3)-C(60)	113.5(1)	N(3)-P(3)-C(42)	110.0(1)
C(116)-H(116)	0.9500	C(117)-H(117)	0.9500	C(36)-P(3)-C(42)	117.9(1)	C(60)-P(3)-C(42)	101.6(1)
C(118)-C(119)	1.386(3)	C(118)-C(123)	1.390(3)	N(3)-P(3)-Li(3)	50.9(1)	C(36)-P(3)-Li(3)	60.6(1)
C(119)-C(120)	1.398(3)	C(119)-H(119)	0.9500	C(60)-P(3)-Li(3)	154.0(1)	C(42)-P(3)-Li(3)	103.1(1)
C(120)-C(121)	1.376(4)	C(120)-H(120)	0.9500	N(3)-P(3)-Li(2)	50.0(1)	C(36)-P(3)-Li(2)	61.7(1)
C(121)-C(122)	1.393(4)	C(121)-H(121)	0.9500	C(60)-P(3)-Li(2)	101.2(1)	C(42)-P(3)-Li(2)	154.5(1)
C(122)-C(123)	1.388(4)	C(122)-H(122)	0.9500	Li(3)-P(3)-Li(2)	53.0(1)	N(4)-P(4)-C(36)	102.6(1)
C(123)-H(123)	0.9500	C(124)-C(129)	1.396(3)	N(4)-P(4)-C(54)	111.3(1)	C(36)-P(4)-C(54)	113.6(1)
C(125)-H(125)	1.401(3)	C(125)-C(126)	1.380(3)	N(4)-P(4)-C(48)	109.5(1)	C(36)-P(4)-C(48)	117.4(1)
C(126)-H(126)	0.9500	C(126)-C(127)	1.396(4)	C(54)-P(4)-C(48)	102.7(1)	N(4)-P(4)-Li(4)	50.8(1)
C(127)-C(128)	1.370(4)	C(127)-C(128)	1.370(4)	C(36)-P(4)-Li(4)	61.3(1)	C(54)-P(4)-Li(4)	100.8(1)
C(128)-C(129)	1.389(3)	C(128)-C(129)	1.389(3)	C(48)-P(4)-Li(1)	154.1(1)	N(4)-P(4)-Li(1)	49.4(1)
C(129)-H(129)	0.9500	C(129)-H(129)	0.9500	C(36)-P(4)-Li(1)	63.2(1)	C(54)-P(4)-Li(1)	153.6(1)
C(130)-C(131)	1.392(3)	C(130)-C(131)	1.397(3)	C(2)-N(1)-P(1)	101.4(1)	Li(4)-P(4)-Li(1)	53.7(1)
C(131)-C(132)	1.405(3)	C(131)-H(131)	0.9500	C(2)-N(1)-P(1)	120.2(1)	C(2)-N(1)-Li(1)	132.2(2)
C(132)-C(133)	1.360(4)	C(132)-H(132)	0.9500	P(1)-N(1)-Li(1)	93.1(1)	C(2)-N(1)-Li(2)	133.7(2)
C(133)-C(134)	1.404(4)	C(133)-H(133)	0.9500	C(31)-N(2)-P(2)	91.0(1)	Li(1)-N(1)-Li(2)	71.8(2)
C(134)-C(135)	1.383(3)	C(134)-H(134)	0.9500	P(2)-N(2)-Li(4)	122.0(1)	C(31)-N(2)-Li(4)	129.0(2)
C(135)-H(135)	0.9500	C(136)-C(137)	1.525(3)	P(2)-N(2)-Li(3)	91.8(1)	C(31)-N(2)-Li(3)	134.1(2)
C(136)-C(138)	1.535(3)	C(136)-H(136)	1.0000	C(37)-N(3)-P(3)	93.0(1)	Li(4)-N(2)-Li(2)	71.5(2)
C(137)-H(137)	0.9800	C(137)-H(138)	0.9800	P(3)-N(3)-Li(2)	121.5(2)	C(37)-N(3)-Li(2)	133.1(2)
C(138)-C(139)	1.563(4)	C(138)-C(140)	1.514(5)	P(3)-N(3)-Li(3)	92.3(1)	C(37)-N(3)-Li(3)	132.3(2)
C(139)-H(139)	0.9800	C(139)-H(139)	1.0000	C(66)-N(4)-P(4)	91.2(1)	Li(2)-N(3)-Li(3)	70.8(2)
C(140)-H(140)	0.9800	C(140)-H(140)	0.9800	P(4)-N(4)-P(4)	119.9(1)	C(66)-N(4)-Li(1)	130.4(2)
Li(5)-Li(6)	2.389(5)	Li(5)-Li(8)	2.396(5)	P(4)-N(4)-Li(1)	93.2(1)	C(66)-N(4)-Li(4)	135.4(2)
Li(5)-Li(7)	3.280(5)	Li(6)-Li(7)	2.397(5)	P(1)-C(1)-P(2)	91.1(1)	Li(1)-N(4)-Li(4)	72.1(2)
Li(6)-Li(8)	3.496(5)	Li(7)-Li(8)	2.404(5)	P(2)-C(1)-Li(2)	133.6(1)	P(1)-C(1)-Li(2)	80.3(1)
O(1)-C(142)	1.397(4)	O(1)-C(142)	1.426(4)	P(2)-C(1)-Li(3)	137.7(1)	P(1)-C(1)-Li(4)	136.2(1)
C(141)-C(142)	1.528(9)	C(141)-H(141)	0.9800	Li(2)-C(1)-Li(3)	80.0(1)	Li(2)-C(1)-Li(4)	89.3(1)
C(141)-H(141)	0.9800	C(141)-H(141)	0.9800	Li(2)-C(1)-Li(4)	59.7(1)	Li(4)-C(1)-Li(3)	60.1(1)
C(142)-H(142)	1.26(3)	C(142)-H(142)	0.9800	Li(2)-C(1)-Li(1)	78.5(1)	P(2)-C(1)-Li(1)	137.6(1)
C(143)-H(143)	0.9800	C(143)-H(143)	0.9800	Li(3)-C(1)-Li(1)	60.1(1)	Li(4)-C(1)-Li(1)	59.8(1)
C(144)-H(144)	0.9900	C(144)-H(144)	0.9900	Li(3)-C(1)-Li(1)	90.5(1)	N(1)-C(2)-C(3)	108.9(2)
C(145)-H(145)	1.511(6)	C(145)-H(145)	0.9900	N(1)-C(2)-C(4)	113.2(2)	C(3)-C(2)-C(4)	111.9(2)
C(146)-H(146)	0.9900	C(146)-H(146)	0.9900	N(1)-C(2)-H(2)	107.5	C(3)-C(2)-H(2)	107.5
C(147)-H(147)	0.9900	C(147)-H(147)	0.9900	C(4)-C(2)-H(2)	107.5	C(2)-C(3)-H(3A)	109.5
C(148)-H(148)	0.9900	C(148)-H(148)	0.9900	C(2)-C(3)-H(3B)	109.5	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(149)-H(149)	0.9900	C(149)-H(149)	0.9900	C(2)-C(3)-H(3C)	109.5	H(3A)-C(3)-H(3C)	110.1(2)
C(150)-H(150)	0.9800	C(150)-H(150)	0.9800	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(6)-C(4)-C(5)	110.1(2)
N(1)-P(1)-C(1)	102.6(1)	N(1)-P(1)-C(13)	110.3(1)	C(6)-C(4)-C(2)	113.4(2)	C(5)-C(4)-C(2)	111.1(2)
C(1)-P(1)-C(13)	116.8(1)	N(1)-P(1)-C(7)	110.3(1)	C(6)-C(4)-H(4)	107.3	C(5)-C(4)-H(4)	107.3
N(1)-P(1)-C(7)	115.5(1)	C(13)-P(1)-C(7)	101.4(1)	C(2)-C(4)-H(4)	107.3	C(4)-C(5)-H(5A)	109.5
N(1)-P(1)-Li(2)	50.8(1)	C(1)-P(1)-Li(2)	60.7(1)	C(4)-C(5)-H(5B)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(13)-P(1)-Li(2)	154.0(1)	C(7)-P(1)-Li(2)	102.4(1)	C(4)-C(5)-H(5C)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
N(1)-P(1)-Li(1)	49.6(1)	C(1)-P(1)-Li(1)	63.6(1)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	C(4)-C(6)-H(6A)	109.5
C(13)-P(1)-Li(1)	101.1(1)	C(7)-P(1)-Li(1)	154.4(1)	C(4)-C(6)-H(6B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
Li(2)-P(1)-Li(1)	53.6(1)	N(2)-P(2)-C(1)	102.0(1)	C(4)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
N(2)-P(2)-C(19)	110.5(1)	C(1)-P(2)-C(19)	114.5(1)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(12)-C(7)-C(8)	118.5(2)
N(2)-P(2)-C(25)	111.8(1)	C(1)-P(2)-C(25)	116.0(1)	C(12)-C(7)-P(1)	119.9(2)	C(8)-C(7)-P(1)	121.3(2)
C(19)-P(2)-C(25)	102.3(1)	N(2)-P(2)-Li(4)	50.3(1)	C(7)-C(8)-C(9)	120.5(2)	C(7)-C(8)-H(8)	119.8
C(1)-P(2)-Li(4)	61.3(1)	C(19)-P(2)-Li(4)	100.6(1)	C(9)-C(8)-H(8)	119.8	C(10)-C(9)-C(8)	120.2(3)
C(25)-P(2)-Li(4)	155.3(1)	N(2)-P(2)-Li(3)	49.8(1)	C(10)-C(9)-H(9)	119.9	C(8)-C(9)-H(9)	119.9
C(1)-P(2)-Li(3)	62.1(1)	C(19)-P(2)-Li(3)	153.0(1)	C(11)-C(10)-C(9)	119.4(2)	C(11)-C(10)-H(10)	120.3
C(25)-P(2)-Li(3)	102.7(1)	Li(4)-P(2)-Li(3)	53.2(1)	C(9)-C(10)-H(10)	120.3	C(10)-C(11)-C(12)	121.1(3)
				C(10)-C(11)-H(11)	119.4	C(12)-C(11)-H(11)	119.4

C (7) - C (12) - C (11)	120.2 (2)	C (7) - C (12) - H (12)	119.9	C (40) - C (39) - C (41)	110.6 (2)	C (40) - C (39) - C (37)	113.3 (2)
C (11) - C (12) - H (12)	119.9	C (18) - C (13) - C (14)	117.7 (2)	C (41) - C (39) - C (37)	111.5 (2)	C (40) - C (39) - H (39)	107.0
C (18) - C (13) - P (1)	119.6 (2)	C (14) - C (13) - P (1)	122.5 (2)	C (41) - C (39) - H (39)	107.0	C (37) - C (39) - H (39)	107.0
C (15) - C (14) - C (13)	121.0 (2)	C (15) - C (14) - H (14)	119.5	C (39) - C (40) - H (40A)	109.5	C (39) - C (40) - H (40B)	109.5
C (13) - C (14) - H (14)	119.5	C (14) - C (15) - C (16)	120.5 (2)	H (40A) - C (40) - H (40B)	109.5	C (39) - C (40) - H (40C)	109.5
C (14) - C (15) - H (15)	119.7	C (16) - C (15) - H (15)	119.7	H (40A) - C (40) - H (40C)	109.5	H (40B) - C (40) - H (40C)	109.5
C (15) - C (16) - C (17)	119.4 (2)	C (15) - C (16) - H (16)	120.3	C (39) - C (41) - H (41A)	109.5	C (39) - C (41) - H (41B)	109.5
C (17) - C (16) - H (16)	120.3	C (18) - C (17) - C (16)	120.1 (2)	H (41A) - C (41) - H (41B)	109.5	C (39) - C (41) - H (41C)	109.5
C (18) - C (17) - H (17)	119.9	C (16) - C (17) - H (17)	119.9	H (41A) - C (41) - H (41C)	109.5	H (41B) - C (41) - H (41C)	109.5
C (17) - C (18) - H (18)	121.2 (2)	C (17) - C (18) - H (18)	119.4	C (43) - C (42) - C (47)	118.6 (2)	C (43) - C (42) - P (3)	119.5 (2)
C (13) - C (18) - H (18)	119.4	C (24) - C (19) - C (20)	117.6 (2)	C (47) - C (42) - P (3)	121.7 (2)	C (44) - C (43) - C (42)	120.9 (2)
C (24) - C (19) - P (2)	119.5 (2)	C (20) - C (19) - P (2)	122.3 (2)	C (44) - C (43) - H (43)	119.6	C (42) - C (43) - H (43)	119.6
C (21) - C (20) - H (20)	121.5 (2)	C (21) - C (20) - H (20)	119.3	C (43) - C (44) - C (45)	119.4 (3)	C (43) - C (44) - H (44)	120.3
C (19) - C (20) - H (20)	119.3	C (20) - C (21) - C (22)	120.1 (2)	C (45) - C (44) - H (44)	120.3	C (46) - C (45) - C (44)	120.4 (2)
C (20) - C (21) - H (21)	119.9	C (22) - C (21) - H (21)	119.9	C (46) - C (45) - H (45)	119.8	C (44) - C (45) - H (45)	119.8
C (21) - C (22) - H (22)	119.4 (2)	C (21) - C (22) - H (22)	120.3	C (45) - C (46) - C (47)	120.5 (3)	C (45) - C (46) - H (46)	119.7
C (23) - C (22) - H (22)	120.3	C (24) - C (23) - C (22)	120.2 (2)	C (47) - C (46) - H (46)	119.7	C (42) - C (47) - C (46)	120.2 (3)
C (24) - C (23) - H (23)	119.9	C (22) - C (23) - H (23)	119.9	C (42) - C (47) - H (47)	119.9	C (46) - C (47) - H (47)	119.9
C (23) - C (24) - C (19)	121.3 (2)	C (23) - C (24) - H (24)	119.4	C (49) - C (48) - C (53)	119.0 (2)	C (49) - C (48) - P (4)	118.8 (2)
C (19) - C (24) - H (24)	119.4	C (30) - C (25) - C (26)	118.6 (2)	C (53) - C (48) - P (4)	121.7 (2)	C (48) - C (49) - C (50)	120.8 (2)
C (30) - C (25) - P (2)	119.2 (2)	C (26) - C (25) - P (2)	122.1 (2)	C (48) - C (49) - H (49)	119.6	C (50) - C (49) - H (49)	119.6
C (25) - C (26) - C (27)	119.9 (3)	C (25) - C (26) - H (26)	120.0	C (51) - C (50) - C (49)	119.8 (2)	C (51) - C (50) - H (50)	120.1
C (27) - C (26) - H (26)	120.0	C (28) - C (27) - C (26)	120.1 (3)	C (49) - C (50) - H (50)	120.1	C (50) - C (51) - C (52)	120.2 (2)
C (28) - C (27) - H (27)	120.0	C (26) - C (27) - H (27)	120.0	C (50) - C (51) - H (51)	119.9	C (52) - C (51) - H (51)	119.9
C (29) - C (28) - H (28)	119.7 (2)	C (29) - C (28) - H (28)	120.1	C (51) - C (52) - C (53)	120.1 (2)	C (51) - C (52) - H (52)	119.9
C (27) - C (28) - H (28)	120.1	C (30) - C (29) - C (30)	120.6 (3)	C (53) - C (52) - H (52)	119.9	C (52) - C (53) - C (48)	120.1 (2)
C (28) - C (29) - H (29)	119.7	C (28) - C (29) - H (29)	119.7	C (52) - C (53) - H (53)	120.0	C (48) - C (53) - H (53)	120.0
C (25) - C (30) - C (29)	121.1 (3)	C (25) - C (30) - H (30)	119.4	C (55) - C (54) - C (59)	118.4 (2)	C (55) - C (54) - P (4)	121.3 (2)
C (29) - C (30) - H (30)	119.4	N (2) - C (31) - C (32)	108.3 (2)	C (59) - C (54) - P (4)	119.6 (2)	C (54) - C (55) - C (56)	120.9 (2)
N (2) - C (31) - C (33)	112.9 (2)	C (32) - C (31) - C (33)	112.4 (2)	C (54) - C (55) - H (55)	119.5	C (56) - C (55) - H (55)	119.5
C (31) - C (31) - H (31)	107.7	C (32) - C (31) - H (31)	107.7	C (57) - C (56) - C (55)	120.0 (2)	C (57) - C (56) - H (56)	120.0
C (31) - C (31) - H (31)	107.7	C (31) - C (32) - H (32A)	109.5	C (55) - C (56) - H (56)	120.0	C (58) - C (57) - C (56)	119.8 (2)
C (31) - C (32) - H (32B)	109.5	H (32A) - C (32) - H (32B)	109.5	C (58) - C (57) - H (57)	120.1	C (56) - C (57) - H (57)	120.1
C (31) - C (32) - H (32C)	109.5	H (32A) - C (32) - H (32C)	109.5	C (57) - C (58) - H (58)	120.2 (2)	C (57) - C (58) - H (58)	119.9
H (32B) - C (32) - H (32C)	109.5	C (34) - C (33) - C (35)	110.9 (2)	C (59) - C (58) - H (58)	119.9	C (58) - C (59) - C (54)	120.6 (2)
C (34) - C (33) - C (31)	113.4 (2)	C (35) - C (33) - C (31)	110.8 (2)	C (58) - C (59) - H (59)	119.7	C (54) - C (59) - H (59)	119.7
C (31) - C (33) - H (33)	107.1	C (35) - C (33) - H (33)	107.1	C (61) - C (60) - C (65)	117.8 (2)	C (61) - C (60) - P (3)	120.1 (2)
C (31) - C (33) - H (33)	107.1	C (33) - C (34) - H (34A)	109.5	C (65) - C (60) - P (3)	121.5 (2)	C (62) - C (61) - C (60)	120.6 (2)
C (33) - C (34) - H (34B)	109.5	H (34A) - C (34) - H (34B)	109.5	C (62) - C (61) - H (61)	119.7	C (60) - C (61) - H (61)	119.7
C (33) - C (34) - H (34C)	109.5	H (34A) - C (34) - H (34C)	109.5	C (63) - C (62) - C (61)	120.6 (2)	C (63) - C (62) - H (62)	119.7
H (34B) - C (34) - H (34C)	109.5	C (33) - C (35) - H (35A)	109.5	C (61) - C (62) - H (62)	119.7	C (64) - C (63) - C (62)	119.4 (2)
C (33) - C (35) - H (35B)	109.5	H (35A) - C (35) - H (35B)	109.5	C (64) - C (63) - H (63)	120.3	C (62) - C (63) - H (63)	120.3
C (33) - C (35) - H (35C)	109.5	H (35A) - C (35) - H (35C)	109.5	C (65) - C (64) - H (64)	120.3 (2)	C (63) - C (64) - H (64)	119.9
H (35B) - C (35) - H (35C)	109.5	P (3) - C (36) - P (4)	132.5 (1)	C (65) - C (64) - H (64)	119.9	C (64) - C (65) - C (60)	121.3 (2)
P (3) - C (36) - Li (3)	80.6 (1)	P (4) - C (36) - Li (3)	138.6 (2)	C (64) - C (65) - H (65)	119.3	C (60) - C (65) - H (65)	119.3
P (3) - C (36) - Li (4)	140.8 (1)	P (4) - C (36) - Li (4)	79.8 (1)	N (4) - C (66) - C (67)	108.8 (2)	N (4) - C (66) - C (68)	112.2 (2)
Li (3) - C (36) - Li (4)	61.3 (1)	P (3) - C (36) - Li (2)	79.7 (1)	C (67) - C (66) - C (68)	112.6 (2)	N (4) - C (66) - H (66)	107.7
P (4) - C (36) - Li (2)	136.9 (1)	Li (3) - C (36) - Li (2)	60.3 (1)	C (67) - C (66) - H (66)	107.7	C (68) - C (66) - H (66)	107.7
Li (4) - C (36) - Li (2)	88.6 (1)	P (3) - C (36) - Li (1)	135.9 (1)	C (66) - C (67) - H (67A)	109.5	C (66) - C (67) - H (67B)	109.5
P (4) - C (36) - Li (1)	78.8 (1)	Li (3) - C (36) - Li (1)	92.7 (2)	H (67A) - C (67) - H (67B)	109.5	C (66) - C (67) - H (67C)	109.5
Li (4) - C (36) - Li (1)	60.1 (1)	Li (2) - C (36) - Li (1)	59.8 (1)	H (67A) - C (67) - H (67C)	109.5	H (67B) - C (67) - H (67C)	109.5
N (3) - C (37) - C (38)	108.2 (2)	N (3) - C (37) - C (39)	112.7 (2)	C (70) - C (68) - C (66)	110.7 (2)	C (70) - C (68) - C (66)	111.3 (2)
C (38) - C (37) - C (39)	112.3 (2)	N (3) - C (37) - H (37)	107.8	C (69) - C (68) - C (66)	112.9 (2)	C (70) - C (68) - H (68)	107.2
C (38) - C (37) - H (37)	107.8	C (39) - C (37) - H (37)	107.8	C (69) - C (68) - H (68)	107.2	C (66) - C (68) - H (68)	107.2
C (37) - C (38) - H (38A)	109.5	C (37) - C (38) - H (38B)	109.5	C (68) - C (69) - H (69A)	109.5	C (68) - C (69) - H (69B)	109.5
H (38A) - C (38) - H (38B)	109.5	C (37) - C (38) - H (38C)	109.5	H (69A) - C (69) - H (69A)	109.5	C (68) - C (69) - H (69C)	109.5
H (38A) - C (38) - H (38C)	109.5	H (38B) - C (38) - H (38C)	109.5	H (69A) - C (69) - H (69C)	109.5	H (69B) - C (69) - H (69C)	109.5

C (68) -C (70) -H (70A)	109.5	C (68) -C (70) -H (70B)	109.5	N (2) -Li (4) -N (4)	173.9 (2)	N (2) -Li (4) -C (36)	111.6 (2)
H (70A) -C (70) -H (70B)	109.5	C (68) -C (70) -H (70C)	109.5	N (4) -Li (4) -C (36)	71.7 (1)	N (2) -Li (4) -C (1)	71.2 (1)
H (70A) -C (70) -H (70C)	109.5	H (70B) -C (70) -H (70C)	109.5	N (4) -Li (4) -C (1)	114.3 (2)	C (36) -Li (4) -C (1)	91.0 (1)
N (4) -Li (1) -N (1)	178.8 (2)	N (4) -Li (1) -Li (2)	127.1 (2)	N (2) -Li (4) -Li (3)	54.6 (1)	N (4) -Li (4) -Li (3)	129.8 (2)
N (1) -Li (1) -Li (2)	54.1 (1)	N (4) -Li (1) -Li (4)	54.1 (1)	C (36) -Li (4) -Li (3)	59.0 (1)	C (1) -Li (4) -Li (3)	61.1 (1)
N (1) -Li (1) -Li (4)	126.5 (2)	Li (2) -Li (1) -Li (4)	86.8 (2)	N (2) -Li (4) -Li (1)	132.1 (2)	N (4) -Li (4) -Li (1)	53.9 (1)
N (4) -Li (1) -C (36)	69.9 (1)	N (1) -Li (1) -C (36)	111.4 (2)	C (36) -Li (4) -Li (1)	61.7 (1)	C (1) -Li (4) -Li (1)	62.0 (1)
Li (2) -Li (1) -C (36)	58.7 (1)	Li (4) -Li (1) -C (36)	58.1 (1)	Li (3) -Li (4) -Li (1)	92.3 (2)	N (2) -Li (4) -P (4)	142.4 (2)
N (4) -Li (1) -C (1)	110.8 (2)	N (1) -Li (1) -C (1)	69.6 (1)	N (4) -Li (4) -P (4)	38.12 (8)	C (36) -Li (4) -P (4)	38.89 (7)
Li (2) -Li (1) -C (1)	57.5 (1)	Li (4) -Li (1) -C (1)	58.2 (1)	C (1) -Li (4) -P (4)	119.6 (2)	Li (3) -Li (4) -P (4)	96.9 (2)
C (36) -Li (1) -C (1)	86.8 (1)	N (4) -Li (1) -P (4)	37.36 (8)	Li (1) -Li (4) -P (4)	64.0 (1)	N (2) -Li (4) -P (2)	37.88 (7)
Li (4) -Li (1) -P (4)	143.7 (2)	Li (2) -Li (1) -P (4)	96.1 (2)	N (4) -Li (4) -P (2)	145.8 (2)	C (36) -Li (4) -P (2)	118.2 (1)
Li (4) -Li (1) -P (4)	62.3 (1)	C (36) -Li (1) -P (4)	38.03 (7)	C (1) -Li (4) -P (2)	38.71 (7)	Li (3) -Li (4) -P (2)	64.2 (1)
C (1) -Li (1) -P (4)	114.7 (1)	N (4) -Li (1) -P (1)	142.4 (2)	Li (1) -Li (4) -P (2)	99.7 (2)	P (4) -Li (4) -P (2)	155.6 (2)
N (1) -Li (1) -P (1)	37.39 (8)	Li (2) -Li (1) -P (1)	62.3 (1)	N (2) -Li (4) -Li (2)	92.7 (1)	N (4) -Li (4) -Li (2)	93.2 (1)
Li (4) -Li (1) -P (1)	95.2 (2)	C (36) -Li (1) -P (1)	115.2 (1)	C (36) -Li (4) -Li (2)	46.0 (1)	C (1) -Li (4) -Li (2)	45.1 (1)
C (1) -Li (1) -P (1)	37.92 (7)	P (4) -Li (1) -P (1)	150.7 (2)	Li (3) -Li (4) -Li (2)	45.8 (1)	Li (1) -Li (4) -Li (2)	46.6 (1)
N (4) -Li (1) -Li (3)	90.2 (1)	N (1) -Li (1) -Li (3)	90.8 (1)	P (4) -Li (4) -Li (2)	78.2 (1)	P (2) -Li (4) -Li (2)	77.4 (1)
Li (2) -Li (1) -Li (3)	43.1 (1)	Li (4) -Li (1) -Li (3)	43.7 (1)	N (5) -P (5) -C (71)	102.4 (1)	N (5) -P (5) -C (77)	110.9 (1)
C (36) -Li (1) -Li (3)	42.5 (1)	C (1) -Li (1) -Li (3)	44.3 (1)	C (71) -P (5) -C (77)	114.8 (1)	N (5) -P (5) -C (83)	111.9 (1)
P (4) -Li (1) -Li (3)	74.5 (1)	P (1) -Li (1) -Li (3)	76.2 (1)	C (71) -P (5) -C (83)	115.9 (1)	C (77) -P (5) -Li (7)	101.2 (1)
N (3) -Li (2) -N (1)	172.1 (2)	N (3) -Li (2) -C (1)	114.7 (2)	N (5) -P (5) -Li (7)	50.2 (1)	C (71) -P (5) -Li (7)	61.2 (1)
N (1) -Li (2) -C (1)	72.0 (1)	N (3) -Li (2) -Li (3)	55.0 (1)	C (77) -P (5) -Li (7)	102.3 (1)	C (83) -P (5) -Li (7)	154.7 (1)
N (1) -Li (2) -Li (3)	132.6 (2)	C (1) -Li (2) -Li (3)	61.8 (1)	N (5) -P (5) -Li (8)	49.4 (1)	C (71) -P (5) -Li (8)	63.5 (1)
C (1) -Li (2) -C (36)	70.9 (1)	N (1) -Li (2) -C (36)	114.0 (2)	C (77) -P (5) -Li (8)	154.4 (1)	C (83) -P (5) -Li (8)	101.8 (1)
C (36) -Li (2) -C (36)	91.1 (1)	Li (3) -Li (2) -C (36)	59.1 (1)	Li (7) -P (5) -Li (8)	53.4 (1)	N (6) -P (6) -C (71)	102.5 (1)
N (3) -Li (2) -Li (1)	131.9 (2)	N (1) -Li (2) -Li (1)	54.1 (1)	N (6) -P (6) -C (95)	110.3 (1)	C (71) -P (6) -C (95)	116.9 (1)
C (1) -Li (2) -Li (1)	62.4 (1)	Li (3) -Li (2) -Li (1)	93.0 (2)	N (6) -P (6) -C (89)	110.5 (1)	C (71) -P (6) -C (89)	115.3 (1)
C (36) -Li (2) -Li (1)	61.5 (1)	N (3) -Li (2) -P (1)	145.9 (2)	C (95) -P (6) -C (89)	101.4 (1)	N (6) -P (6) -Li (5)	50.3 (1)
N (1) -Li (2) -P (1)	38.18 (8)	C (1) -Li (2) -P (1)	38.94 (8)	C (71) -P (6) -Li (5)	61.0 (1)	C (95) -P (6) -Li (5)	153.7 (1)
Li (3) -Li (2) -P (1)	100.0 (2)	C (36) -Li (2) -P (1)	119.2 (2)	C (89) -P (6) -Li (5)	102.5 (1)	N (6) -P (6) -Li (6)	50.0 (1)
Li (1) -Li (2) -P (1)	64.1 (1)	N (3) -Li (2) -P (3)	37.76 (8)	C (71) -P (6) -Li (6)	62.9 (1)	C (95) -P (6) -Li (6)	101.3 (1)
Li (1) -Li (2) -P (3)	143.5 (2)	C (1) -Li (2) -P (3)	119.9 (2)	C (89) -P (6) -Li (6)	154.6 (1)	Li (5) -P (6) -Li (6)	53.3 (1)
Li (3) -Li (2) -P (3)	63.3 (1)	C (36) -Li (2) -P (3)	38.60 (7)	N (7) -P (7) -C (106)	102.4 (1)	N (7) -P (7) -C (118)	111.6 (1)
C (1) -Li (2) -P (3)	98.5 (2)	P (1) -Li (2) -P (3)	156.4 (2)	C (106) -P (7) -C (118)	113.9 (1)	N (7) -P (7) -C (112)	110.4 (1)
Li (1) -Li (2) -P (3)	45.7 (1)	N (1) -Li (2) -Li (4)	93.1 (1)	C (106) -P (7) -C (112)	117.7 (1)	C (118) -P (7) -C (112)	101.2 (1)
C (36) -Li (2) -Li (4)	45.5 (1)	Li (1) -Li (2) -Li (4)	46.4 (1)	N (7) -P (7) -Li (5)	50.2 (1)	C (106) -P (7) -Li (5)	61.1 (1)
P (1) -Li (2) -Li (4)	77.7 (1)	P (3) -Li (2) -Li (4)	46.6 (1)	C (118) -P (7) -Li (5)	102.1 (1)	C (112) -P (7) -Li (5)	154.4 (1)
N (3) -Li (3) -N (2)	177.1 (2)	N (3) -Li (3) -C (36)	71.3 (1)	C (118) -P (7) -Li (8)	50.1 (1)	C (106) -P (7) -Li (8)	62.7 (1)
N (2) -Li (3) -C (36)	111.6 (2)	N (3) -Li (3) -Li (2)	54.2 (1)	Li (5) -P (7) -Li (8)	53.4 (1)	N (8) -P (8) -C (106)	102.5 (1)
N (2) -Li (3) -Li (2)	127.0 (2)	C (36) -Li (3) -Li (2)	60.6 (1)	N (8) -P (8) -C (124)	110.5 (1)	C (106) -P (8) -C (124)	114.0 (1)
C (3) -Li (3) -Li (4)	128.9 (2)	N (2) -Li (3) -Li (4)	53.9 (1)	N (8) -P (8) -C (130)	110.2 (1)	C (106) -P (8) -C (130)	117.3 (1)
C (36) -Li (3) -Li (4)	59.6 (1)	Li (2) -Li (3) -Li (4)	87.8 (2)	C (124) -P (8) -C (130)	102.5 (1)	N (8) -P (8) -Li (7)	50.6 (1)
N (3) -Li (3) -C (1)	110.7 (2)	N (2) -Li (3) -C (1)	69.8 (1)	C (106) -P (8) -Li (7)	61.4 (1)	C (124) -P (8) -Li (7)	100.3 (1)
C (36) -Li (3) -C (1)	90.0 (1)	Li (2) -Li (3) -C (1)	58.5 (1)	C (130) -P (8) -Li (7)	154.7 (1)	N (8) -P (8) -Li (6)	49.2 (1)
Li (4) -Li (3) -C (1)	58.8 (1)	N (3) -Li (3) -P (3)	37.89 (8)	C (106) -P (8) -Li (6)	63.2 (1)	C (124) -P (8) -Li (6)	152.7 (1)
N (2) -Li (3) -P (3)	144.7 (2)	Li (4) -Li (3) -P (3)	38.83 (8)	C (130) -P (8) -Li (6)	102.2 (1)	Li (7) -P (8) -Li (6)	53.5 (1)
Li (2) -Li (3) -P (3)	63.6 (1)	N (3) -Li (3) -P (3)	98.0 (2)	C (72) -N (5) -P (5)	120.2 (1)	C (72) -N (5) -Li (7)	133.9 (2)
C (1) -Li (3) -P (3)	117.1 (1)	N (3) -Li (3) -P (2)	141.9 (2)	P (5) -N (5) -Li (7)	92.1 (1)	C (72) -N (5) -Li (8)	130.7 (2)
N (2) -Li (3) -P (2)	37.20 (8)	C (36) -Li (3) -P (2)	117.2 (2)	P (5) -N (5) -Li (8)	93.6 (1)	Li (7) -N (5) -Li (8)	72.0 (2)
Li (2) -Li (3) -P (2)	95.7 (2)	Li (4) -Li (3) -P (2)	62.5 (1)	C (101) -N (6) -P (6)	120.5 (1)	C (101) -N (6) -Li (5)	133.7 (2)
C (1) -Li (3) -P (2)	38.02 (8)	P (3) -Li (3) -P (2)	153.3 (1)	P (6) -N (6) -Li (5)	91.7 (1)	C (101) -N (6) -Li (6)	132.2 (2)
N (3) -Li (3) -Li (1)	90.9 (1)	N (2) -Li (3) -Li (1)	91.3 (1)	P (6) -N (6) -Li (6)	92.3 (1)	Li (5) -N (6) -Li (6)	71.4 (2)
C (36) -Li (3) -Li (1)	44.8 (1)	Li (2) -Li (3) -Li (1)	43.9 (1)	C (107) -N (7) -P (7)	121.4 (1)	C (107) -N (7) -Li (5)	131.6 (2)
Li (4) -Li (3) -Li (1)	44.0 (1)	C (1) -Li (3) -Li (1)	45.2 (1)	P (7) -N (7) -Li (5)	92.2 (1)	C (107) -N (7) -Li (8)	132.6 (2)
P (3) -Li (3) -Li (1)	76.5 (1)	P (2) -Li (3) -Li (1)	76.8 (1)	P (7) -N (7) -Li (8)	92.6 (1)	Li (5) -N (7) -Li (8)	71.5 (2)

C (136) -N (8) -P (8)	C (136) -N (8) -Li (6)	132.8 (2)	C (99) -C (98) -C (97)	119.7 (2)	C (99) -C (98) -H (98)	120.1
P (8) -N (8) -Li (6)	C (136) -N (8) -Li (7)	132.1 (2)	C (97) -C (98) -H (98)	120.1	C (100) -C (99) -C (98)	120.3 (2)
P (8) -N (8) -Li (7)	Li (6) -N (8) -Li (7)	72.0 (2)	C (100) -C (99) -H (99)	119.8	C (98) -C (99) -H (99)	119.8
P (6) -C (71) -P (5)	P (6) -C (71) -Li (5)	80.4 (1)	C (99) -C (100) -C (95)	120.8 (2)	C (99) -C (100) -H (100)	119.6
P (5) -C (71) -Li (5)	P (6) -C (71) -Li (7)	137.5 (1)	C (95) -C (100) -H (100)	119.6	N (6) -C (101) -C (102)	109.2 (2)
P (5) -C (71) -Li (7)	Li (5) -C (71) -Li (7)	88.1 (2)	N (6) -C (101) -C (103)	112.8 (2)	C (102) -C (101) -C (103)	112.1 (2)
P (6) -C (71) -Li (6)	P (5) -C (71) -Li (6)	138.0 (1)	N (6) -C (101) -H (101)	107.5	C (102) -C (101) -H (101)	107.5
Li (5) -C (71) -Li (6)	Li (7) -C (71) -Li (6)	60.1 (1)	C (103) -C (101) -H (101)	107.5	C (101) -C (102) -H (10A)	109.5
P (6) -C (71) -Li (8)	P (5) -C (71) -Li (8)	78.7 (1)	C (101) -C (102) -H (10B)	109.5	H (10A) -C (102) -H (10B)	109.5
Li (5) -C (71) -Li (8)	Li (7) -C (71) -Li (8)	59.8 (1)	C (101) -C (102) -H (10C)	109.5	H (10A) -C (102) -H (10C)	109.5
Li (6) -C (71) -Li (8)	N (5) -C (72) -C (73)	109.1 (2)	H (10B) -C (102) -H (10C)	109.5	C (104) -C (103) -C (105)	110.2 (2)
N (5) -C (72) -C (74)	C (73) -C (72) -C (74)	112.8 (2)	C (104) -C (103) -C (101)	113.3 (2)	C (105) -C (103) -C (101)	110.8 (2)
C (73) -C (72) -H (72)	C (73) -C (72) -H (72)	107.4	C (104) -C (103) -H (103)	107.4	C (105) -C (103) -H (103)	107.4
C (74) -C (72) -H (72)	C (72) -C (73) -H (73A)	109.5	C (101) -C (103) -H (103)	107.4	C (103) -C (104) -H (10D)	109.5
C (72) -C (73) -H (73B)	H (73A) -C (73) -H (73B)	109.5	C (103) -C (104) -H (10E)	109.5	H (10D) -C (104) -H (10E)	109.5
C (72) -C (73) -H (73C)	H (73A) -C (73) -H (73C)	109.5	C (103) -C (104) -H (10F)	109.5	H (10D) -C (104) -H (10F)	109.5
H (73B) -C (73) -H (73C)	C (75) -C (74) -C (76)	110.8 (2)	H (10E) -C (104) -H (10F)	109.5	C (103) -C (105) -H (10G)	109.5
C (75) -C (74) -C (72)	C (76) -C (74) -C (72)	111.0 (2)	C (103) -C (105) -H (10H)	109.5	H (10G) -C (105) -H (10H)	109.5
C (75) -C (74) -H (74)	C (76) -C (74) -H (74)	107.2	C (103) -C (105) -H (10I)	109.5	H (10G) -C (105) -H (10I)	109.5
C (72) -C (74) -H (74)	C (74) -C (75) -H (75A)	109.5	H (10H) -C (105) -H (10I)	109.5	P (7) -C (106) -P (8)	133.8 (1)
C (74) -C (75) -H (75B)	H (75A) -C (75) -H (75B)	109.5	P (7) -C (106) -Li (7)	138.2 (1)	P (8) -C (106) -Li (7)	79.8 (1)
C (74) -C (75) -H (75C)	H (75A) -C (75) -H (75C)	109.5	P (7) -C (106) -Li (5)	80.3 (1)	P (8) -C (106) -Li (5)	136.9 (1)
H (75B) -C (75) -H (75C)	C (74) -C (76) -H (76A)	109.5	Li (7) -C (106) -Li (5)	88.0 (2)	P (7) -C (106) -Li (8)	79.2 (1)
C (74) -C (76) -H (76B)	H (76A) -C (76) -H (76B)	109.5	P (8) -C (106) -Li (8)	137.7 (2)	Li (7) -C (106) -Li (8)	60.4 (1)
C (74) -C (76) -H (76C)	H (76A) -C (76) -H (76C)	109.5	Li (5) -C (106) -Li (8)	60.1 (1)	P (7) -C (106) -Li (6)	137.3 (1)
H (76B) -C (76) -H (76C)	C (82) -C (77) -C (78)	119.5	P (8) -C (106) -Li (6)	78.7 (1)	Li (7) -C (106) -Li (6)	59.9 (1)
C (82) -C (77) -P (5)	C (78) -C (77) -P (5)	121.4 (2)	Li (5) -C (106) -Li (6)	59.6 (1)	Li (8) -C (106) -Li (6)	91.9 (1)
C (79) -C (78) -C (77)	C (79) -C (78) -H (78)	120.7 (2)	N (7) -C (107) -C (108)	108.2 (2)	N (7) -C (107) -C (109)	113.1 (2)
C (77) -C (78) -H (78)	C (80) -C (79) -C (78)	119.6	C (108) -C (107) -C (109)	111.9 (2)	N (7) -C (107) -H (107)	107.8
C (80) -C (79) -H (79)	C (78) -C (79) -H (79)	119.7	C (108) -C (107) -H (107)	107.8	C (109) -C (107) -H (107)	107.8
C (79) -C (80) -H (80)	C (79) -C (80) -H (80)	119.6 (2)	H (10J) -C (108) -H (10J)	109.5	C (107) -C (108) -H (10K)	109.5
C (81) -C (80) -H (80)	C (82) -C (81) -C (80)	119.6 (2)	H (10J) -C (108) -H (10K)	109.5	C (107) -C (108) -H (10L)	109.5
C (82) -C (81) -H (81)	C (80) -C (81) -H (81)	120.2	C (80) -C (81) -H (81)	119.2	H (10K) -C (108) -H (10L)	109.5
C (77) -C (82) -C (81)	C (77) -C (82) -H (82)	121.7 (2)	C (77) -C (82) -H (82)	111.2 (2)	C (111) -C (109) -C (107)	113.6 (2)
C (81) -C (82) -H (82)	C (84) -C (83) -C (88)	119.2	C (84) -C (83) -C (88)	118.7 (2)	C (111) -C (109) -H (109)	107.2
C (84) -C (83) -P (5)	C (88) -C (83) -P (5)	121.9 (2)	C (88) -C (83) -P (5)	121.9 (2)	C (107) -C (109) -H (109)	107.2
C (83) -C (84) -H (84)	C (86) -C (85) -H (84)	119.9	C (83) -C (84) -H (84)	119.7	C (109) -C (110) -H (11B)	109.5
C (86) -C (85) -H (85)	C (86) -C (85) -H (85)	120.2	C (86) -C (85) -H (85)	119.7	C (109) -C (110) -H (11C)	109.5
C (85) -C (86) -C (87)	C (85) -C (86) -H (86)	119.3	C (85) -C (86) -H (86)	119.3	H (11B) -C (110) -H (11C)	109.5
C (87) -C (86) -H (86)	C (88) -C (87) -C (86)	118.7 (3)	C (88) -C (87) -C (86)	118.7 (3)	C (109) -C (111) -H (11E)	109.5
C (88) -C (87) -H (87)	C (86) -C (87) -H (87)	120.7	C (86) -C (87) -H (87)	120.7	H (11D) -C (111) -H (11E)	109.5
C (87) -C (88) -C (83)	C (87) -C (88) -H (88)	121.4 (3)	C (87) -C (88) -H (88)	119.3	H (11E) -C (111) -H (11F)	109.5
C (83) -C (88) -H (88)	C (90) -C (89) -C (94)	119.3	C (90) -C (89) -C (94)	117.4 (2)	C (113) -C (112) -C (117)	120.0 (2)
C (90) -C (89) -P (6)	C (94) -C (89) -P (6)	121.9 (2)	C (94) -C (89) -P (6)	121.9 (2)	C (114) -C (113) -C (112)	120.7 (2)
C (91) -C (90) -C (89)	C (91) -C (90) -H (90)	121.0 (2)	C (91) -C (90) -H (90)	119.5	C (115) -C (114) -H (114)	119.7
C (89) -C (90) -H (90)	C (92) -C (91) -C (90)	119.5	C (92) -C (91) -C (90)	119.8 (2)	C (114) -C (115) -C (116)	119.7 (2)
C (92) -C (91) -H (91)	C (90) -C (91) -H (91)	120.1	C (90) -C (91) -H (91)	120.1	C (116) -C (115) -H (115)	120.1
C (93) -C (92) -C (91)	C (93) -C (92) -H (92)	120.6 (2)	C (93) -C (92) -H (92)	119.7	C (117) -C (116) -H (116)	119.9
C (91) -C (92) -H (92)	C (92) -C (93) -C (94)	119.7	C (92) -C (93) -C (94)	119.9 (2)	C (116) -C (117) -C (112)	120.7 (2)
C (92) -C (93) -H (93)	C (94) -C (93) -H (93)	120.0	C (94) -C (93) -H (93)	120.0	C (112) -C (117) -H (117)	119.6
C (93) -C (94) -C (89)	C (93) -C (94) -H (94)	121.2 (2)	C (93) -C (94) -H (94)	119.4	C (119) -C (118) -P (7)	120.9 (2)
C (89) -C (94) -H (94)	C (96) -C (95) -C (100)	119.4	C (96) -C (95) -C (100)	117.8 (2)	C (118) -C (119) -C (120)	121.1 (2)
C (96) -C (95) -P (6)	C (100) -C (95) -P (6)	119.7 (2)	C (100) -C (95) -P (6)	122.3 (2)	C (120) -C (119) -H (119)	119.4
C (95) -C (96) -C (97)	C (95) -C (96) -H (96)	121.5 (2)	C (95) -C (96) -H (96)	119.3	C (121) -C (120) -H (120)	120.0
C (97) -C (96) -H (96)	C (98) -C (97) -C (96)	119.3	C (98) -C (97) -C (96)	119.8 (2)	C (120) -C (121) -C (122)	119.6 (3)
C (98) -C (97) -H (97)	C (96) -C (97) -H (97)	120.1	C (96) -C (97) -H (97)	120.1	C (122) -C (121) -H (121)	120.2

C(123) -C(122) -C(121)	120.1(2)	C(123) -C(122) -H(122)	120.0	N(8) -Li(6) -C(71)	111.1(2)	N(6) -Li(6) -C(71)	70.1(1)
C(121) -C(122) -H(122)	120.0	C(122) -C(123) -C(118)	121.0(2)	Li(5) -Li(6) -C(71)	58.6(1)	Li(7) -Li(6) -C(71)	58.7(1)
C(122) -C(123) -H(123)	119.5	C(118) -C(123) -H(123)	119.5	N(8) -Li(6) -C(106)	69.8(1)	N(6) -Li(6) -C(106)	111.0(2)
C(125) -C(124) -C(125)	117.3(2)	C(129) -C(124) -P(8)	122.2(2)	Li(5) -Li(6) -C(106)	58.5(1)	Li(7) -Li(6) -C(106)	58.4(1)
C(125) -C(124) -P(8)	119.6(2)	C(126) -C(125) -C(124)	122.0(2)	C(71) -Li(6) -C(106)	88.5(1)	N(8) -Li(6) -P(6)	143.0(2)
C(126) -C(125) -H(125)	119.0	C(125) -C(125) -H(125)	119.0	N(6) -Li(6) -P(6)	37.72(8)	Li(5) -Li(6) -P(6)	63.0(1)
C(127) -C(126) -C(127)	119.3(2)	C(125) -C(126) -H(126)	120.3	Li(7) -Li(6) -P(6)	96.1(2)	C(71) -Li(6) -P(6)	38.10(7)
C(126) -C(126) -H(126)	119.6(2)	C(128) -C(127) -C(126)	119.6(2)	C(106) -Li(6) -P(6)	116.3(1)	N(8) -Li(6) -P(8)	37.29(8)
C(127) -C(127) -H(127)	120.2	C(126) -C(127) -H(127)	120.2	N(6) -Li(6) -P(8)	143.0(2)	Li(5) -Li(6) -P(8)	96.0(2)
C(127) -C(128) -H(128)	121.0(2)	C(127) -C(128) -H(128)	119.5	Li(7) -Li(6) -P(8)	62.5(1)	C(71) -Li(6) -P(8)	116.0(2)
C(129) -C(128) -H(128)	119.5	C(128) -C(129) -C(124)	120.7(2)	C(106) -Li(6) -P(8)	38.04(7)	P(6) -Li(6) -P(8)	152.0(2)
C(128) -C(129) -H(129)	119.7	C(124) -C(129) -H(129)	119.7	N(8) -Li(6) -P(8)	90.5(1)	N(6) -Li(6) -Li(8)	90.8(1)
C(131) -C(130) -C(131)	121.3(2)	C(135) -C(130) -P(8)	119.2(2)	C(106) -Li(6) -Li(8)	43.1(1)	Li(7) -Li(6) -Li(8)	43.4(1)
C(130) -C(131) -H(131)	121.9(2)	C(130) -C(131) -H(131)	119.9	C(71) -Li(6) -Li(8)	44.7(1)	C(106) -Li(6) -Li(8)	43.8(1)
C(131) -C(132) -H(132)	120.6(2)	C(132) -C(133) -H(132)	119.7	P(6) -Li(6) -Li(8)	76.4(1)	P(8) -Li(6) -Li(8)	75.5(1)
C(131) -C(132) -H(133)	119.7	C(132) -C(133) -C(134)	120.0(2)	N(5) -Li(7) -N(8)	173.6(2)	N(5) -Li(7) -C(106)	113.5(2)
C(135) -C(134) -H(134)	120.3	C(135) -C(134) -H(134)	121.5(2)	N(8) -Li(7) -C(71)	71.4(1)	N(5) -Li(7) -C(71)	71.4(1)
C(134) -C(135) -H(135)	119.2	C(134) -C(135) -C(130)	119.2	N(5) -Li(7) -Li(6)	113.2(2)	C(106) -Li(7) -C(71)	91.9(2)
N(8) -C(136) -C(137)	108.4(2)	C(130) -C(135) -H(135)	113.0(2)	N(8) -Li(7) -Li(6)	131.6(2)	N(8) -Li(7) -Li(6)	53.8(1)
C(137) -C(136) -H(136)	112.1(2)	N(8) -C(136) -H(136)	107.7	Li(6) -Li(7) -Li(8)	93.4(2)	N(5) -Li(7) -P(8)	144.5(2)
C(137) -C(136) -H(136)	107.7	C(138) -C(136) -H(136)	107.7	N(8) -Li(7) -P(8)	37.98(8)	C(106) -Li(7) -P(8)	38.83(8)
C(136) -C(137) -H(13A)	109.5	C(136) -C(137) -H(13B)	109.5	C(71) -Li(7) -P(8)	119.7(2)	Li(6) -Li(7) -P(8)	64.1(1)
H(13A) -C(137) -H(13B)	109.5	C(136) -C(137) -H(13C)	109.5	Li(8) -Li(7) -P(8)	98.8(2)	N(5) -Li(7) -P(5)	37.75(8)
H(13A) -C(137) -H(13C)	109.5	H(13B) -C(137) -H(13C)	109.5	N(8) -Li(7) -P(5)	144.2(2)	C(106) -Li(7) -P(5)	119.4(2)
C(140) -C(138) -C(136)	113.4(2)	C(140) -C(138) -C(139)	112.5(3)	C(71) -Li(7) -P(5)	38.67(7)	Li(6) -Li(7) -P(5)	98.9(2)
C(136) -C(138) -C(139)	108.6(3)	C(140) -C(138) -H(138)	107.3	Li(8) -Li(7) -P(5)	64.1(1)	P(8) -Li(7) -P(5)	156.2(2)
C(136) -C(138) -H(138)	107.3	C(139) -C(138) -H(138)	107.3	N(5) -Li(7) -Li(5)	93.2(1)	N(8) -Li(7) -Li(5)	93.2(2)
H(13B) -C(139) -H(13E)	109.5	C(138) -C(139) -H(13E)	109.5	C(106) -Li(7) -Li(5)	46.0(1)	C(71) -Li(7) -Li(5)	45.9(1)
H(13D) -C(139) -H(13E)	109.5	C(138) -C(139) -H(13F)	109.5	Li(6) -Li(7) -Li(5)	46.7(1)	Li(8) -Li(7) -Li(5)	46.8(1)
H(13D) -C(139) -H(13F)	109.5	H(13E) -C(139) -H(13F)	109.5	P(8) -Li(7) -Li(5)	78.3(1)	P(5) -Li(7) -Li(5)	77.9(1)
C(138) -C(140) -H(14A)	109.5	C(138) -C(140) -H(14B)	109.5	N(5) -Li(8) -N(7)	179.3(2)	N(5) -Li(8) -Li(5)	125.7(2)
H(14A) -C(140) -H(14B)	109.5	C(138) -C(140) -H(14C)	109.5	N(7) -Li(8) -Li(5)	54.0(1)	N(5) -Li(8) -Li(7)	53.8(1)
H(14A) -C(140) -H(14C)	109.5	H(14B) -C(140) -H(14C)	109.5	N(7) -Li(8) -Li(7)	126.5(2)	Li(5) -Li(8) -Li(7)	86.2(2)
N(7) -Li(5) -N(6)	172.0(2)	N(7) -Li(5) -C(71)	115.0(2)	N(5) -Li(8) -C(106)	110.7(2)	N(7) -Li(8) -C(106)	69.7(1)
N(6) -Li(5) -C(71)	71.5(1)	N(7) -Li(5) -C(106)	71.1(1)	Li(5) -Li(8) -C(106)	58.8(1)	Li(7) -Li(8) -C(106)	58.5(1)
N(6) -Li(5) -C(106)	114.3(2)	C(71) -Li(5) -C(106)	92.0(2)	N(5) -Li(8) -C(71)	69.2(1)	N(7) -Li(8) -C(71)	110.4(2)
N(7) -Li(5) -Li(6)	132.2(2)	N(6) -Li(5) -Li(6)	54.3(1)	Li(5) -Li(8) -C(71)	58.0(1)	Li(7) -Li(8) -C(71)	58.1(1)
C(71) -Li(5) -Li(6)	61.4(1)	C(106) -Li(5) -Li(6)	61.8(1)	C(106) -Li(8) -C(71)	88.1(1)	N(5) -Li(8) -P(7)	143.3(2)
N(7) -Li(5) -Li(8)	54.4(1)	N(6) -Li(5) -Li(8)	133.0(2)	N(7) -Li(8) -P(7)	37.32(8)	Li(5) -Li(8) -P(7)	63.0(1)
C(71) -Li(5) -Li(8)	62.3(1)	C(106) -Li(5) -Li(8)	61.1(1)	Li(7) -Li(8) -P(7)	96.1(2)	C(106) -Li(8) -P(7)	38.10(7)
Li(6) -Li(5) -Li(8)	93.9(2)	N(7) -Li(5) -P(6)	145.6(2)	N(5) -Li(8) -P(5)	115.7(2)	N(5) -Li(8) -P(5)	37.06(8)
N(6) -Li(5) -P(6)	37.98(8)	C(71) -Li(5) -P(6)	38.56(7)	Li(6) -Li(8) -P(5)	142.3(2)	Li(5) -Li(8) -P(5)	95.2(2)
C(106) -Li(5) -P(6)	119.8(2)	Li(6) -Li(5) -P(6)	63.7(1)	Li(7) -Li(8) -P(5)	62.5(1)	C(106) -Li(8) -P(5)	115.7(2)
Li(8) -Li(5) -P(6)	99.9(2)	N(7) -Li(5) -P(7)	37.59(8)	C(71) -Li(8) -P(5)	37.81(7)	P(7) -Li(8) -P(5)	151.4(2)
N(6) -Li(5) -P(7)	144.3(2)	C(71) -Li(5) -P(7)	120.1(2)	N(5) -Li(8) -Li(6)	90.0(1)	N(7) -Li(8) -Li(6)	90.1(2)
C(106) -Li(5) -P(7)	38.53(7)	Li(6) -Li(5) -P(7)	99.2(2)	Li(5) -Li(8) -Li(6)	43.2(1)	Li(7) -Li(8) -Li(6)	43.2(1)
Li(8) -Li(5) -P(7)	63.7(1)	P(6) -Li(5) -P(7)	156.5(2)	C(106) -Li(8) -Li(6)	44.3(1)	C(71) -Li(8) -Li(6)	43.9(1)
N(7) -Li(5) -Li(7)	94.0(2)	N(6) -Li(5) -Li(7)	93.9(2)	P(7) -Li(8) -Li(6)	75.9(1)	P(5) -Li(8) -Li(6)	75.5(1)
C(71) -Li(5) -Li(7)	46.0(1)	Li(8) -Li(5) -Li(7)	46.0(1)	C(142) -C(141) -H(14D)	113.6(3)	C(142) -C(141) -H(14D)	109.5
Li(6) -Li(5) -Li(7)	46.8(1)	Li(8) -Li(5) -Li(7)	47.0(1)	C(142) -C(141) -H(14E)	109.5	C(142) -C(141) -H(14E)	109.5
P(6) -Li(5) -Li(7)	78.2(1)	P(7) -Li(5) -Li(7)	78.3(1)	C(142) -C(14B) -H(14F)	109.5	C(142) -C(14B) -H(14F)	109.5
N(8) -Li(6) -N(6)	178.7(2)	N(8) -Li(6) -Li(5)	126.8(2)	H(14G) -C(14B) -H(14H)	109.5	C(142) -C(14B) -H(14I)	109.5
N(6) -Li(6) -Li(5)	54.2(1)	N(8) -Li(6) -Li(7)	54.2(1)	H(14G) -C(14B) -H(14I)	109.5	H(14H) -C(14B) -H(14I)	109.5
N(6) -Li(6) -Li(7)	127.1(2)	Li(5) -Li(6) -Li(7)	86.5(2)	C(14B) -C(142) -O(1)	101(1)	C(14B) -C(142) -C(141)	32(2)



Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for <b>V-6b</b>									
atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12			
111.0 (3)	C (14B) - C (142) - H (14J)	22 (1)	23 (1)	30 (1)	2 (1)	6 (1)	0 (1)		
109.4	C (141) - C (142) - H (14J)	27 (1)	23 (1)	31 (1)	-3 (1)	9 (1)	-1 (1)		
139.2	O (1) - C (142) - H (14K)	30 (1)	24 (1)	30 (1)	1 (1)	12 (1)	-2 (1)		
109.4	H (14J) - C (142) - H (14K)	23 (1)	25 (1)	28 (1)	-4 (1)	8 (1)	-1 (1)		
111.6	O (1) - C (142) - H (14L)	23 (1)	25 (1)	30 (1)	-1 (1)	10 (1)	1 (1)		
80.2	C (141) - C (142) - H (14L)	29 (1)	22 (1)	33 (1)	-3 (1)	11 (1)	1 (1)		
31.3	H (14J) - C (142) - H (14L)	36 (1)	27 (1)	27 (1)	1 (1)	8 (1)	-1 (1)		
111.6	C (14B) - C (142) - H (14M)	25 (1)	27 (1)	25 (1)	1 (1)	5 (1)	1 (1)		
27.0	C (141) - C (142) - H (14M)	24 (1)	24 (1)	33 (1)	-2 (1)	7 (1)	-1 (1)		
109.4	H (14K) - C (142) - H (14M)	25 (1)	28 (1)	33 (1)	-3 (1)	9 (1)	4 (1)		
110.1	O (1) - C (143) - H (14N)	40 (1)	33 (1)	46 (1)	0 (1)	18 (1)	8 (1)		
110.1	C (144) - C (143) - H (14N)	35 (1)	39 (1)	34 (1)	0 (1)	15 (1)	4 (1)		
108.4	C (143) - C (144) - H (14P)	50 (2)	91 (2)	47 (1)	0 (2)	30 (1)	12 (2)		
109.5	H (14P) - C (144) - H (14Q)	42 (1)	48 (2)	40 (1)	-8 (1)	7 (1)	3 (1)		
109.5	H (14P) - C (144) - H (14R)	22 (1)	34 (1)	33 (1)	0 (1)	8 (1)	0 (1)		
109.5	H (14Q) - C (144) - H (14R)	35 (1)	36 (1)	43 (1)	0 (1)	6 (1)	-6 (1)		
		36 (1)	60 (2)	58 (2)	-10 (1)	3 (1)	-15 (1)		
		41 (2)	80 (2)	50 (2)	-5 (2)	-15 (1)	6 (2)		
		60 (2)	52 (2)	55 (2)	3 (1)	-16 (1)	15 (1)		
		43 (1)	38 (1)	40 (1)	2 (1)	-2 (1)	7 (1)		
		29 (1)	32 (1)	42 (1)	0 (1)	8 (1)	-2 (1)		
		42 (1)	47 (2)	52 (1)	4 (1)	23 (1)	-10 (1)		
		56 (2)	47 (2)	42 (1)	11 (1)	17 (1)	-7 (1)		
		49 (2)	42 (2)	42 (1)	13 (1)	10 (1)	7 (1)		
		34 (1)	33 (1)	37 (1)	2 (1)	12 (1)	1 (1)		
		35 (1)	22 (1)	41 (1)	-2 (1)	16 (1)	1 (1)		
		40 (1)	29 (1)	52 (1)	-6 (1)	15 (1)	-5 (1)		
		48 (1)	32 (1)	69 (2)	6 (1)	20 (1)	-7 (1)		
		67 (2)	29 (1)	70 (2)	11 (1)	31 (1)	7 (1)		
		40 (1)	41 (2)	64 (2)	12 (1)	12 (1)	11 (1)		
		36 (1)	29 (1)	52 (1)	5 (1)	15 (1)	5 (1)		
		33 (1)	40 (1)	34 (1)	-8 (1)	12 (1)	-13 (1)		
		51 (2)	47 (2)	49 (1)	-16 (1)	21 (1)	-18 (1)		
		81 (2)	77 (2)	50 (2)	-30 (2)	31 (2)	-38 (2)		
		63 (2)	98 (3)	33 (1)	-12 (2)	4 (1)	-20 (2)		
		55 (2)	86 (2)	36 (1)	0 (2)	3 (1)	0 (2)		
		47 (1)	58 (2)	35 (1)	-1 (1)	11 (1)	-2 (1)		
		29 (1)	29 (1)	36 (1)	-3 (1)	9 (1)	4 (1)		
		30 (1)	39 (1)	44 (1)	-7 (1)	11 (1)	3 (1)		
		35 (1)	48 (2)	36 (1)	-5 (1)	11 (1)	11 (1)		
		61 (2)	72 (2)	50 (2)	12 (1)	25 (1)	1 (2)		
		65 (2)	90 (2)	44 (1)	-8 (2)	21 (1)	34 (2)		
		28 (1)	23 (1)	30 (1)	-3 (1)	11 (1)	-1 (1)		
		49 (1)	32 (1)	30 (1)	7 (1)	3 (1)	4 (1)		
		53 (2)	53 (2)	42 (1)	2 (1)	0 (1)	12 (1)		
		72 (2)	75 (2)	30 (1)	5 (1)	15 (1)	-3 (1)		
		68 (2)	90 (3)	39 (1)	-15 (1)	9 (1)	3 (2)		
		148 (4)	36 (1)	43 (2)	16 (2)	25 (2)	2 (3)		
		37 (1)	44 (2)	31 (1)	-4 (1)	13 (1)	-8 (1)		
		46 (1)	44 (2)	43 (1)	-1 (1)	22 (1)	-4 (1)		

C (44)	48 (2)	72 (2)	61 (2)	-6 (2)	30 (1)	1 (1)	C (89)	26 (1)	32 (1)	34 (1)	-2 (1)	6 (1)	-4 (1)
C (45)	64 (2)	86 (3)	62 (2)	-12 (2)	43 (2)	-24 (2)	C (90)	33 (1)	34 (1)	40 (1)	-1 (1)	9 (1)	-2 (1)
C (46)	66 (2)	57 (2)	56 (2)	3 (1)	33 (1)	-16 (2)	C (91)	58 (2)	44 (2)	40 (1)	4 (1)	18 (1)	-11 (1)
C (47)	53 (2)	40 (2)	47 (1)	2 (1)	23 (1)	-12 (1)	C (92)	52 (2)	70 (2)	41 (1)	-5 (1)	23 (1)	-9 (1)
C (48)	28 (1)	26 (1)	29 (1)	-5 (1)	9 (1)	-1 (1)	C (93)	48 (2)	48 (2)	53 (1)	-6 (1)	22 (1)	0 (1)
C (49)	31 (1)	31 (1)	33 (1)	-4 (1)	9 (1)	0 (1)	C (94)	36 (1)	38 (1)	47 (1)	-1 (1)	15 (1)	3 (1)
C (50)	39 (1)	40 (1)	42 (1)	-9 (1)	14 (1)	8 (1)	C (95)	32 (1)	30 (1)	35 (1)	1 (1)	4 (1)	4 (1)
C (51)	50 (2)	50 (2)	45 (1)	-24 (1)	16 (1)	-4 (1)	C (96)	34 (1)	37 (1)	42 (1)	3 (1)	8 (1)	0 (1)
C (52)	34 (1)	52 (2)	35 (1)	-16 (1)	4 (1)	-5 (1)	C (97)	53 (2)	55 (2)	46 (1)	19 (1)	13 (1)	8 (1)
C (53)	30 (1)	37 (1)	38 (1)	-9 (1)	9 (1)	0 (1)	C (98)	50 (2)	65 (2)	51 (1)	19 (1)	4 (1)	22 (1)
C (54)	26 (1)	34 (1)	32 (1)	-10 (1)	6 (1)	-2 (1)	C (99)	40 (1)	60 (2)	56 (2)	9 (1)	4 (1)	16 (1)
C (55)	32 (1)	36 (1)	49 (1)	-12 (1)	16 (1)	-6 (1)	C (100)	33 (1)	43 (2)	45 (1)	7 (1)	6 (1)	4 (1)
C (56)	34 (1)	47 (2)	64 (2)	-17 (1)	24 (1)	-14 (1)	C (101)	26 (1)	34 (1)	36 (1)	-2 (1)	4 (1)	-6 (1)
C (57)	31 (1)	54 (2)	71 (2)	-19 (1)	25 (1)	-3 (1)	C (102)	40 (1)	33 (1)	50 (1)	-4 (1)	5 (1)	-11 (1)
C (58)	37 (1)	45 (2)	65 (2)	-10 (1)	23 (1)	5 (1)	C (103)	45 (1)	41 (2)	43 (1)	-1 (1)	0 (1)	-7 (1)
C (59)	29 (1)	35 (1)	44 (1)	-2 (1)	11 (1)	0 (1)	C (104)	87 (2)	56 (2)	42 (1)	-12 (1)	13 (1)	-14 (2)
C (60)	41 (1)	23 (1)	33 (1)	4 (1)	14 (1)	-2 (1)	C (105)	53 (2)	114 (3)	59 (2)	9 (2)	-19 (1)	-35 (2)
C (61)	39 (1)	33 (1)	41 (1)	3 (1)	13 (1)	2 (1)	C (106)	30 (1)	25 (1)	31 (1)	-1 (1)	8 (1)	3 (1)
C (62)	56 (2)	41 (2)	57 (2)	-4 (1)	21 (1)	14 (1)	C (107)	32 (1)	36 (1)	30 (1)	8 (1)	7 (1)	0 (1)
C (63)	74 (2)	30 (1)	62 (2)	-10 (1)	25 (1)	7 (1)	C (108)	36 (1)	55 (2)	36 (1)	9 (1)	11 (1)	-3 (1)
C (64)	59 (2)	34 (1)	52 (1)	-5 (1)	20 (1)	-13 (1)	C (109)	33 (1)	61 (2)	29 (1)	6 (1)	6 (1)	-1 (1)
C (65)	42 (1)	27 (1)	45 (1)	1 (1)	18 (1)	-4 (1)	C (110)	57 (2)	100 (3)	41 (1)	25 (2)	3 (1)	6 (2)
C (66)	25 (1)	34 (1)	29 (1)	4 (1)	5 (1)	5 (1)	C (111)	50 (2)	74 (2)	41 (1)	-10 (1)	9 (1)	-8 (1)
C (67)	47 (1)	39 (1)	41 (1)	10 (1)	14 (1)	14 (1)	C (112)	31 (1)	31 (1)	28 (1)	-2 (1)	9 (1)	4 (1)
C (68)	37 (1)	40 (1)	29 (1)	2 (1)	9 (1)	7 (1)	C (113)	33 (1)	37 (1)	37 (1)	0 (1)	9 (1)	-1 (1)
C (69)	47 (1)	54 (2)	54 (1)	4 (1)	25 (1)	3 (1)	C (114)	33 (1)	52 (2)	46 (1)	-1 (1)	10 (1)	-6 (1)
C (70)	58 (2)	82 (2)	31 (1)	3 (1)	7 (1)	17 (2)	C (115)	29 (1)	67 (2)	41 (1)	-2 (1)	5 (1)	8 (1)
Li (1)	25 (2)	41 (2)	44 (2)	2 (2)	8 (1)	2 (2)	C (116)	39 (1)	47 (2)	40 (1)	4 (1)	7 (1)	16 (1)
Li (2)	35 (2)	33 (2)	36 (2)	2 (2)	16 (1)	2 (2)	C (117)	31 (1)	36 (1)	36 (1)	-2 (1)	8 (1)	5 (1)
Li (3)	44 (2)	34 (2)	36 (2)	1 (2)	16 (2)	2 (2)	C (118)	33 (1)	25 (1)	32 (1)	4 (1)	4 (1)	-1 (1)
Li (4)	32 (2)	31 (2)	31 (2)	-4 (2)	6 (1)	1 (2)	C (119)	46 (1)	34 (1)	41 (1)	-2 (1)	9 (1)	2 (1)
P (5)	25 (1)	26 (1)	28 (1)	-3 (1)	8 (1)	0 (1)	C (120)	70 (2)	34 (2)	49 (1)	-8 (1)	10 (1)	4 (1)
P (6)	23 (1)	26 (1)	32 (1)	1 (1)	7 (1)	0 (1)	C (121)	79 (2)	38 (2)	56 (2)	-6 (1)	5 (1)	-18 (2)
P (7)	27 (1)	24 (1)	29 (1)	1 (1)	7 (1)	1 (1)	C (122)	54 (2)	49 (2)	55 (2)	-2 (1)	7 (1)	-23 (1)
P (8)	34 (1)	23 (1)	27 (1)	-1 (1)	10 (1)	1 (1)	C (123)	42 (1)	40 (1)	38 (1)	0 (1)	7 (1)	-7 (1)
N (5)	26 (1)	28 (1)	30 (1)	-5 (1)	8 (1)	-3 (1)	C (124)	39 (1)	31 (1)	31 (1)	-2 (1)	14 (1)	-1 (1)
N (6)	28 (1)	26 (1)	33 (1)	-3 (1)	5 (1)	-4 (1)	C (125)	48 (1)	29 (1)	40 (1)	0 (1)	18 (1)	0 (1)
N (7)	30 (1)	29 (1)	27 (1)	4 (1)	7 (1)	2 (1)	C (126)	47 (1)	39 (2)	57 (1)	-1 (1)	20 (1)	-10 (1)
N (8)	36 (1)	25 (1)	25 (1)	1 (1)	7 (1)	1 (1)	C (127)	41 (1)	54 (2)	65 (2)	-12 (1)	21 (1)	-9 (1)
C (71)	24 (1)	27 (1)	32 (1)	-1 (1)	7 (1)	-1 (1)	C (128)	43 (2)	48 (2)	64 (2)	-5 (1)	24 (1)	9 (1)
C (72)	27 (1)	26 (1)	32 (1)	-5 (1)	6 (1)	-4 (1)	C (129)	44 (1)	33 (1)	48 (1)	-7 (1)	21 (1)	0 (1)
C (73)	29 (1)	51 (2)	39 (1)	-6 (1)	8 (1)	-11 (1)	C (130)	48 (1)	25 (1)	29 (1)	-2 (1)	6 (1)	5 (1)
C (74)	34 (1)	31 (1)	36 (1)	2 (1)	5 (1)	-4 (1)	C (131)	56 (2)	40 (1)	34 (1)	-6 (1)	12 (1)	5 (1)
C (75)	39 (1)	50 (2)	52 (1)	5 (1)	6 (1)	5 (1)	C (132)	77 (2)	49 (2)	39 (1)	-12 (1)	14 (1)	14 (2)
C (76)	64 (2)	49 (2)	36 (1)	2 (1)	-6 (1)	-16 (1)	C (133)	90 (2)	42 (2)	41 (1)	-14 (1)	-1 (1)	-5 (2)
C (77)	31 (1)	24 (1)	32 (1)	-3 (1)	7 (1)	-3 (1)	C (134)	66 (2)	42 (2)	54 (2)	-3 (1)	-3 (1)	-12 (1)
C (78)	36 (1)	37 (1)	42 (1)	3 (1)	16 (1)	2 (1)	C (135)	52 (2)	35 (1)	33 (1)	0 (1)	3 (1)	-4 (1)
C (79)	47 (1)	37 (1)	50 (1)	4 (1)	18 (1)	14 (1)	C (136)	52 (1)	35 (1)	30 (1)	5 (1)	14 (1)	7 (1)
C (80)	54 (2)	30 (1)	56 (1)	8 (1)	15 (1)	2 (1)	C (137)	61 (2)	30 (1)	41 (1)	10 (1)	17 (1)	0 (1)
C (81)	46 (1)	38 (2)	58 (1)	11 (1)	22 (1)	1 (1)	C (138)	97 (2)	35 (2)	35 (1)	0 (1)	-14 (1)	6 (2)
C (82)	37 (1)	35 (1)	43 (1)	0 (1)	13 (1)	2 (1)	C (139)	165 (4)	86 (3)	27 (1)	1 (2)	5 (2)	10 (3)
C (83)	25 (1)	71 (2)	35 (1)	-4 (1)	5 (1)	6 (1)	C (140)	66 (2)	50 (2)	87 (2)	5 (2)	-34 (2)	-5 (2)
C (84)	36 (1)	41 (1)	34 (1)	3 (1)	6 (1)	-7 (1)	Li (5)	30 (2)	39 (2)	38 (2)	5 (2)	2 (1)	7 (2)
C (85)	45 (2)	126 (3)	32 (1)	9 (2)	11 (1)	-15 (2)	Li (6)	33 (2)	41 (2)	40 (2)	-4 (2)	10 (2)	-1 (2)
C (86)	47 (2)	140 (4)	32 (1)	-22 (2)	9 (1)	10 (2)	Li (7)	43 (2)	34 (2)	32 (2)	-7 (2)	13 (2)	-2 (2)
C (87)	52 (2)	82 (2)	42 (1)	-21 (2)	3 (1)	21 (2)	Li (8)	39 (2)	28 (2)	40 (2)	2 (2)	12 (2)	1 (2)
C (88)	47 (1)	48 (2)	38 (1)	-13 (1)	3 (1)	11 (1)	O (1)	94 (2)	66 (2)	67 (1)	6 (1)	35 (1)	22 (1)

C(141)	92(4)	79(3)	112(6)	11(4)	52(5)	-8(3)
C(14B)	92(4)	79(3)	112(6)	11(4)	52(5)	-8(3)
C(142)	97(3)	109(3)	55(2)	17(2)	39(2)	30(2)
C(143)	126(4)	88(3)	56(2)	-22(2)	10(2)	35(3)
C(144)	109(3)	67(2)	85(2)	-9(2)	-9(2)	13(2)

-----The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi i^2 [h^2 a^{*2} u(11) + \dots + 2 h k a^* b^* u(12)]$$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $A \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for **V-6b**

atom	x	y	z	U (eq)
H(2)	9820	2530	4649	34
H(3A)	9566	1348	5014	58
H(3B)	9640	1125	4422	58
H(3C)	8819	1193	4521	58
H(4)	9033	3015	3778	42
H(5A)	9906	1634	3686	89
H(5B)	10267	2497	3867	89
H(5C)	9716	2365	3265	89
H(6A)	8531	1407	3544	67
H(6B)	8308	2152	3136	67
H(6C)	8001	2105	3662	67
H(8)	10084	4763	5536	47
H(9)	11192	4730	6264	64
H(10)	11640	3518	6685	75
H(11)	11003	2349	6366	75
H(12)	9897	2364	5641	51
H(14)	10253	3996	4581	42
H(15)	10427	4828	3902	54
H(16)	9439	5635	3403	57
H(17)	8261	5596	3587	54
H(18)	8085	4772	4273	41
H(20)	8952	5892	5489	48
H(21)	8874	6989	4924	59
H(22)	7736	7280	4263	63
H(23)	6668	6472	4191	59
H(24)	6748	5377	4759	46
H(26)	8231	5947	6282	57
H(27)	9062	6203	7151	80
H(28)	9899	5205	7608	80
H(29)	9911	3975	7200	73
H(30)	9120	3727	6327	56
H(31)	6788	5360	5784	38
H(32A)	5778	4843	5090	56
H(32B)	5483	5071	5603	56
H(32C)	5641	4155	5488	56
H(33)	7270	4624	6618	47
H(34A)	6502	3750	6929	88
H(34B)	6605	3409	6369	88
H(34C)	5831	3847	6375	88
H(35A)	5822	5333	6524	98
H(35B)	6585	5838	6595	98
H(35C)	6503	5258	7074	98
H(37)	7980	914	6327	46
H(38A)	9150	1247	6208	78
H(38B)	9239	1257	6850	78
H(38C)	9165	2081	6520	78
H(39)	7303	1825	6738	63
H(40A)	7845	2873	7260	93
H(40B)	8083	2979	6709	93
H(40C)	8682	2631	7243	93

H(41A)	8631	1119	7438	141	H(92)	10208	6678	-1688	63
H(41B)	7795	743	7259	141	H(93)	10247	5492	-1214	58
H(41C)	7975	1494	7663	141	H(94)	9784	5443	-456	48
H(43)	5771	2474	5572	51	H(96)	8800	5350	812	46
H(44)	4871	2290	6048	69	H(97)	9581	4559	1493	62
H(45)	4857	1094	6520	79	H(98)	10899	4592	1644	69
H(46)	5721	104	6515	68	H(99)	11428	5432	1120	65
H(47)	6616	272	6031	54	H(100)	10650	6228	443	49
H(49)	7231	1227	4132	38	H(101)	10100	7673	403	39
H(50)	7204	302	3441	48	H(10A)	9481	8831	50	64
H(51)	6092	110	2740	57	H(10B)	10066	9061	623	64
H(52)	4999	829	2730	50	H(10C)	9181	8965	573	64
H(53)	5025	1770	3412	42	H(103)	10045	7156	1277	55
H(55)	5040	1333	4460	46	H(10D)	9828	8011	1936	94
H(56)	3895	1499	4675	56	H(10E)	9083	8003	1426	94
H(57)	3424	2781	4738	60	H(10F)	9657	8745	1516	94
H(58)	4063	3892	4539	57	H(10G)	11173	7766	1152	123
H(59)	5213	3731	4330	43	H(10H)	11134	7807	1769	123
H(61)	8339	662	5364	45	H(10I)	10937	8583	1386	123
H(62)	8514	-502	4912	60	H(107)	6863	9201	-1194	40
H(63)	7472	-1280	4453	65	H(10J)	8129	8910	-1097	64
H(64)	6251	-898	4461	57	H(10K)	7704	8908	-1736	64
H(65)	6069	268	4900	44	H(10L)	7916	8079	-1415	64
H(66)	5554	3286	3454	36	H(109)	5874	8273	-1625	49
H(67A)	5695	4565	3796	63	H(11A)	6608	9027	-2346	102
H(67B)	5784	4624	3193	63	H(11B)	6013	9453	-2084	102
H(67C)	6521	4653	3708	63	H(11C)	5738	8750	-2520	102
H(68)	6572	2649	3167	43	H(11D)	6039	7312	-2225	83
H(69A)	7061	4218	2982	74	H(11E)	6641	7135	-1649	83
H(69B)	7440	3391	2881	74	H(11F)	6912	7552	-2126	83
H(69C)	7508	3680	3490	74	H(113)	5332	7537	-347	43
H(70A)	5732	3847	2453	87	H(114)	4038	7662	-774	53
H(70B)	5427	2967	2523	87	H(115)	3568	8785	-1297	56
H(70C)	6116	3083	2261	87	H(116)	4394	9816	-1368.9999	52
H(72)	6290	4708	-736	34	H(117)	5684	9711	-933	42
H(73A)	5752	5003	-51	60	H(119)	6082	9750	231	49
H(73B)	5066	4929	-598	60	H(120)	6531	10992	612	62
H(73C)	5353	5793	-356	60	H(121)	7706	11464	562	73
H(74)	6111	5572	-1518.9999	41	H(122)	8411	10711	102	65
H(75A)	4770	6141	-1288	72	H(123)	7957	9478	-279	49
H(75B)	5065	6394	-1797	72	H(125)	5847	6268	740	45
H(75C)	5525	6667	-1194	72	H(126)	4546	6057	530	56
H(76A)	5538	4294	-1597.0001	81	H(127)	3723	7156	466	62
H(76B)	5035	4904	-2035	81	H(128)	4223	8434	640	60
H(76C)	4791	4684	-1499	81	H(129)	5522	8655	817	48
H(78)	8745	4354	-383	45	H(131)	6454	8159	1803	52
H(79)	9138	3198	122	52	H(132)	6984	9096	2490	67
H(80)	8487	2734	719	56	H(133)	7968	9913	2424	74
H(81)	7417	3431	806	55	H(134)	8414	9848	1645	69
H(82)	7009	4575	287	45	H(135)	7877	8935	957	50
H(84)	8067	6437	-1249	57	H(136)	6851	6654	1647	47
H(85)	8211	6168	-2112	81	H(13A)	6811	5414	1231	66
H(86)	7959	4894	-2481	88	H(13B)	7313	5323	1851	66
H(87)	7474	3901	-2034	73	H(13C)	7718	5382	1374	66
H(88)	7330	4166	-1178	55	H(138)	8047	7343	1993	74
H(90)	9288	7802	-632	43	H(13D)	7357	6838	2583	146
H(91)	9758	7837	-1392	56	H(13E)	8249	6779	2879	146

H (13F)	7785	5996	2622	146
H (14A)	8746	5812	2057	119
H (14B)	9170	6632	2283	119
H (14C)	8825	6499	1640	119
H (14D)	8392	4226	2191	135
H (14E)	9288	4066	2400	135
H (14F)	8753	3795	2764	135
H (14G)	8244	3924	1711	135
H (14H)	9014	4080	2184	135
H (14I)	8239	3916	2336	135
H (14J)	8733	3097	1737	125
H (14K)	9067	2664	2314	125
H (14L)	9048	2893	2456	125
H (14M)	8859	2861	1800	125
H (14N)	8240	1591	2118	112
H (14O)	7873	1905	1507	112
H (14P)	7034	1697	2286	142
H (14Q)	6987	1101	1787	142
H (14R)	6672	1996	1673	142